



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

# **DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO– LÍQUIDO EM DIFERENTES SISTEMAS DURANTE A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

**César Augusto Sodré da Silva**

*Engenheiro de Alimentos (UFV, 2005)*

*Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos (UFV, 2007)*

**Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista**

*Orientador DEA/FEA/UNICAMP*

**Prof. Dr. Marcelo Lanza**

*Coorientador (EQA/UFSC)*

Tese submetida à comissão examinadora como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos pela Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas.

**Campinas, SP – Brasil**

**Julho de 2011**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR  
CLAUDIA AP. ROMANO DE SOUZA – CRB8/5816 - BIBLIOTECA DA FACULDADE DE  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS – UNICAMP

Si38d Silva, César Augusto Sodré da  
Determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido em  
diferentes sistemas durante a produção de biodiesel /  
César Augusto Sodré da Silva. -- Campinas, SP: [s.n],  
2011.

Orientador: Eduardo Augusto Caldas Batista.  
Coorientador: Marcelo Lanza.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de  
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Equilíbrio líquido-líquido. 2. Macaúba. 3. Pinhão-  
Manso. 4. Biodiesel. 5. Termodinâmica. I. Batista,  
Eduardo Augusto Caldas. II. Lanza, Marcelo. III.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia de Alimentos. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Determination of liquid-liquid equilibrium data in different  
systems of biodiesel production

Palavras-chave em inglês (Keywords):

Liquid-liquid equilibrium

Biodiesel

*Jatropha curcas*

Macauba

Thermodynamic

Área de concentração: Engenharia de Alimentos

Titulação: Doutor em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora:

Eduardo Augusto Caldas Batista [Orientador]

Christianne Elisabete da Costa Rodrigues

Jane Sélia dos Reis Coimbra

Maria Regina Wolf Maciel

Fernando Antônio Cabral

Data da defesa: 04/07/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia de Alimentos

**Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida em \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_ por  
César Augusto Sodré da Silva aprovado pela comissão julgadora em \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_**

---

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista – Orientador  
DEA/FEA/UNICAMP

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Jane Sélia dos Reis Coimbra – Membro Titular  
UFV – Viçosa, MG

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Christianne Elisabete da Costa Rodrigues – Membro Titular  
ZEA/FZEA/USP – Pirassununga, SP

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Regina Wolf Maciel – Membro Titular  
DPQ/FEQ/UNICAMP

---

Dr. Fernando Antônio Cabral – Membro Titular  
DEA/FEA/UNICAMP

---

Prof. Dr. Edwin Elard Garcia Rojas – Membro Suplente  
DEA/UFF – Volta Redonda, RJ

---

Prof. Dr. Martín Aznar – Membro Suplente  
DPQ/FEQ/UNICAMP

---

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles – Membro Suplente  
DEA/FEA/UNICAMP



*Aos meus pais, Creuza e Nízio. Pelo amor, educação, força, carinho, proteção... Enfim, por tudo o que eu sou.*

*Ao meu irmão, Fernando. Amigo de todas as horas.*

*À minha namorada Rejane. Sempre presente ao meu lado, me dando amor e apoio durante esse tempo que estamos juntos.*

*Dedico a vocês a realização deste sonho.*



*"Fé é crer no que não se vê e, é perseverar diante do impossível.  
Nunca desanime em meio às lutas, siga em frente, pois Deus disse:  
– Diga ao fraco que Eu sou forte.  
São nos momentos mais difíceis que encontramos em Deus a nossa força."*  
(Citação de um texto do Padre Marcelo Rossi)

*“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode  
começar agora e fazer um novo fim.”*  
Chico Xavier (1910–2002)





## **Agradecimentos**

A Deus, pela saúde e proteção concedida a cada dia da minha vida.

À UNICAMP e ao Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA). Agradeço aos funcionários e professores, que viabilizaram a realização deste trabalho.

Ao CNPq, pelos recursos financeiros e pela bolsa de doutorado.

Ao professor Eduardo Augusto Caldas Batista, pela amizade, orientação, incentivo e apoio durante todo o doutorado.

Aos membros da banca examinadora, pelas correções e sugestões, as quais foram fundamentais na elaboração desta tese.

Aos amigos Guilherme Sanaiotti e Marcelo Lanza, pela força e ajuda durante essa tese.

Aos colegas do Extrae: Simone, Helena, Fábio, Guilherme Máximo, Follegatti, Mariana, Natália, Hugo, Clere, Losi, Maitê, Camila, Tomás, Paulo, Andrea.

Aos amigos que fiz nesses anos de UNICAMP: Sérgio, Américo, Irede, Rosana, Luana, Andréia, César, Alexandre, Geraldo, Abraão, Roque.

À Fernanda, ao Felipe e ao Murilo, juntamente com a Rejane foram a minha família aqui em Campinas.

Aos amigos da turma de 2000 da Engenharia de Alimentos da UFV e do curso de formação 2010 da Engenharia de Petróleo da PETROBRAS.

E a todos os amigos que de alguma forma contribuíram neste trabalho e não foram aqui citados, meus sinceros agradecimentos.



# ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS .....	V
ÍNDICE DE TABELAS .....	XI
RESUMO .....	XV
ABSTRACT .....	XVII
INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO 1 .....	7
1.1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	7
1.1.1 – BIODIESEL .....	7
1.1.2 – PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL .....	8
1.1.2.1 – Preparo da Matéria-Prima .....	8
1.1.2.2 – Reação de Transesterificação (Alcoólise) .....	8
1.1.3 – MATÉRIAS-PRIMAS .....	11
1.1.3.1 – Óleos Vegetais .....	11
1.1.3.2 – Processos de Refino de Óleos Vegetais .....	15
1.1.4 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO .....	17
1.1.4.1 – Fundamentos Termodinâmicos do Equilíbrio Líquido-Líquido .....	20
1.1.4.2 – Modelagem Termodinâmica de Equilíbrio de Fases Líquido-Líquido .....	22
1.2 – MATERIAL E MÉTODOS .....	25
1.2.1 – MATERIAL .....	25
1.2.1.1 – Reagentes .....	25
1.2.1.2 – Equipamentos .....	25
1.2.2 – MÉTODOS ANALÍTICOS .....	26
1.2.2.1 – Caracterização da Matéria-Prima .....	26

1.2.2.2 – Neutralização do Óleo Bruto .....	26
1.2.2.3 – Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel do óleo de macaúba .....	27
1.2.2.4 – Determinação de Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido .....	28
1.2.2.5 – Cálculo dos Desvios no Balanço de Massa das Fases .....	31
1.2.2.6 – Modelagem Termodinâmica.....	32
1.3 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	32
CAPÍTULO 2 – MUTUAL SOLUBILITY FOR SYSTEMS COMPOSED OF VEGETABLE OIL + ETHANOL + WATER AT DIFFERENT TEMPERATURES .....	39
ABSTRACT .....	41
2.1 – INTRODUCTION .....	41
2.2 – EXPERIMENTAL SECTION .....	42
2.3 – RESULTS AND DISCUSSION.....	47
2.4. CONCLUSIONS.....	58
2.5. LITERATURE CITED.....	59
CAPÍTULO 3 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE O EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS COMPOSTOS POR ÓLEO DA POLPA DE MACAÚBA (ACROCOMIA ACULEATA) + ÁCIDO OLÉICO + ETANOL .....	63
RESUMO .....	65
3.1. INTRODUÇÃO .....	65
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS .....	67
3.2.1. Reagentes.....	67
3.2.2. Equipamentos e Procedimento. ....	67
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	70
3.4. CONCLUSÃO .....	77
3.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	77

CAPÍTULO 4 –LIQUID–LIQUID EQUILIBRIUM FOR SYSTEMS COMPOSED OF MACAUBA (ACROCOMIA ACULEATA) PULP OIL + OLEIC ACID + ETHANOL + WATER AT 298.15 K.....	79
ABSTRACT .....	81
4.1. INTRODUCTION .....	81
4.2. EXPERIMENTAL.....	82
4.2.1. Materials .....	82
4.2.2. Procedure .....	82
4.3. RESULTS AND DISCUSSION .....	84
4.4. CONCLUSION .....	89
4.5. REFERENCES .....	90
CAPÍTULO 5 – LIQUID–LIQUID EQUILIBRIUM DATA FOR SYSTEMS CONTAINING JATROPHA CURCAS OIL + OLEIC ACID + ANHYDROUS ETHANOL + WATER AT (288.15 TO 318.15) K .....	93
ABSTRACT .....	95
5.1. INTRODUCTION .....	95
5.2. EXPERIMENTAL SECTION .....	97
5.3. RESULTS AND DISCUSSION .....	102
5.4. CONCLUSIONS.....	116
5.5. LITERATURE CITED.....	117
CAPÍTULO 6 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE O EQUILÍBRIO LÍQUIDO–LÍQUIDO DE SISTEMAS COMPOSTOS POR BIODIESEL DE MACAÚBA (ACROCOMIA ACULEATA) + ETANOL + ÁGUA .....	123
RESUMO .....	125
6.1. INTRODUÇÃO .....	125
6.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	126

6.2.1 Reagentes.....	126
6.2.2. Equipamentos e Procedimento .....	127
6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	128
6.4. CONCLUSÃO .....	132
6.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	133
CAPÍTULO 7 – LIQUID–LIQUID EQUILIBRIUM DATA IN BIODIESEL PRODUCTION BY TRANSESTERIFICATION OF MACAUBA (ACRONOMIA ACULEATE) PULP OIL WITH ETHANOL .....	135
ABSTRACT .....	137
7.1 – INTRODUCTION .....	137
7.2 – EXPERIMENTAL SECTION .....	139
7.3. RESULTS AND DISCUSSION .....	144
7.4. CONCLUSIONS.....	154
7.5. LITERATURE CITED.....	155
CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	159
CONCLUSÕES GERAIS .....	161
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	163
ANEXOS .....	165
ANEXO A: .....	167
A.1. Dados de equilíbrio líquido–líquido para os sistemas referentes ao Capítulo 3.....	167
ANEXO B:.....	169
B.1. Dados de equilíbrio líquido–líquido para os sistemas referentes ao Capítulo 4. ....	169
ANEXO C:.....	171
C.1. Dados de equilíbrio líquido–líquido para os sistemas referentes ao Capítulo 6. ....	171

## ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1 .....	7
Figura 1.1 – Transesterificação de triacilgliceróis com etanol.....	9
Figura 1.2 – Diagrama de equilíbrio líquido-líquido de um sistema ternário: L–K, linha de base; R–E, linha de amarração; M, ponto de mistura; P, ponto crítico. ....	18
Figura 1.3 – Unidade de destilação do biodiesel: 1) balão de vidro pirex encamisado por um cuba de aço inox com óleo mineral; 2) aquecedor elétrico; 3) condensador; 4) balão volumétrico para coleta do destilado; 5) bomba a vácuo; 6) banho termostático. ....	28
CAPÍTULO 2 .....	39
Figure 2.1. Liquid–liquid equilibrium for systems composed of refined canola oil (1) + ethanol (5) + water (6): ▲, experimental phase compositions (100 $w_{6s} = 0.00$ ); ●, experimental phase compositions (100 $w_{6s} = 6.00 \pm 0.02$ ); ----, NRTL; ×, calculated critical solution temperature. ....	53
Figure 2.2. Liquid–liquid equilibrium for systems composed of refined corn oil (2) + ethanol (5) + water (6): ▲, experimental phase compositions (100 $w_{6s} = 0.00$ ); ●, experimental phase compositions (100 $w_{6s} = 6.00 \pm 0.02$ ); ----, NRTL; ×, calculated critical solution temperature. ....	54
Figure 2.3. Liquid–liquid equilibrium for systems composed of semiprocessed <i>Jatropha curcas</i> oil (3) + ethanol (5) + water (6): ▲, experimental phase compositions (100 $w_{6s} = 0.00$ ); ●, experimental phase compositions (100 $w_{6s} = 6.00 \pm 0.02$ ); ----, NRTL; ×, calculated critical solution temperature. ....	55
Figure 2.4. Liquid–liquid equilibrium for systems composed of semiprocessed macauba oil (4) + ethanol (5) + water (6): ▲, experimental phase compositions (100 $w_{6s} = 0.00$ ); ●, experimental phase compositions (100 $w_{6s} = 6.00 \pm 0.02$ ); ----, NRTL; ×, calculated critical solution temperature. ....	56
Figure 2.5. Effect of temperature ( $T$ ) on the ethanol molar fraction in the oil phase ( $x_5^{OP}$ ): ●, refined canola oil (100 $w_{6s} = 0.00$ ); ▲, refined corn oil (100 $w_{6s} = 0.00$ ); ■, semiprocessed	

*Jatropha curcas* oil (100  $w_{6s} = 0.00$ ); ♦, semiprocessed macauba oil (100  $w_{6s} = 0.00$ ); ---, NRTL; ×, calculated critical solution temperatures..... 58

CAPÍTULO 3 ..... 63

Figura 3.1. Diagrama de equilíbrio líquido-líquido de sistemas compostos por óleo de macaúba (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) a 25 °C: ●, ponto de mistura; ■, fase alcoólica; ▲, fase oleosa; ×, *plait point* (ponto crítico);---, NRTL..... 73

Figura 3.2. Diagrama de equilíbrio líquido-líquido de sistemas compostos por óleo de macaúba (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) a 30 °C: ●, ponto de mistura; ■, fase alcoólica; ▲, fase oleosa; ×, *plait point* (ponto crítico);---, NRTL..... 74

Figura 3.3. Diagrama de equilíbrio líquido-líquido de sistemas compostos por óleo de macaúba (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) a 35 °C: ●, ponto de mistura; ■, fase alcoólica; ▲, fase oleosa; ×, *plait point* (ponto crítico);---, NRTL..... 75

Figura 3.4. Sistemas compostos por óleo de macaúba (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) a diferentes temperaturas: ●, 25 °C; ■, 30 °C; ▲, 35 °C; ×, *plait point* (ponto crítico);—, NRTL. .... 76

CAPÍTULO 4 ..... 79

Figure 4.1. System of macauba oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3) at (298.15 ± 0.01) K: ●, overall composition; ■, alcoholic phase; ▲, oil phase; ×, *plait point*;---, NRTL. .... 84

Figure 4.2. System of macauba oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3) + water (4) at (298.15 ± 0.01) K, 100  $w_{4s} = 6.00$ : ●, overall composition; ■, alcoholic phase; ▲, oil phase; —, NRTL..... 85

Figure 4.3. System of macauba oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3) + water (4) at (298.15 ± 0.01) K, 100  $w_{4s} = 12.00$ : ●, overall composition; ■, alcoholic phase; ▲, oil phase; —, NRTL..... 86

Figure 4.4. Distribution coefficients ( $k$ ) at (298.15 ± 0.01) K: ○,  $w_{4s} = 0.00$  %; ♦,  $w_{4s} = 6.00$  %; ▲,  $w_{4s} = 12.27$  %; ---, NRTL. .... 88



Figure 4.5. Selectivity ( $S$ ) of systems composed of macauba oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3) + water (4) at  $(298.15 \pm 0.01)$  K: ●,  $100 w_{4s} = 0.00$ ; ◆,  $100 w_{4s} = 6.00$ ; ▲,  $100 w_{4s} = 12.00$ ; ---, NRTL..... 89

CAPÍTULO 5 ..... 93

Figure 5.1. Liquid–liquid equilibrium for systems composed of *Jatropha curcas* oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3); experimental phase compositions: ●, at 288.15 K; ■, at 298.15 K; ▲, at 308.15 K; ◆, at 318.15 K; —, NRTL; ○, experimental overall phase compositions; ×, calculated plait points. .... 108

Figure 5.2. Liquid–liquid equilibrium for systems composed of *Jatropha curcas* oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3) + water (4),  $100 w_{4s} = 2.00$ : ●, experimental phase compositions at 288.15 K; ▲, experimental phase compositions at 308.15 K; —, NRTL at 288.15 K; ----, NRTL at 308.15 K; □, experimental overall phase compositions at 288.15 K; ×, experimental overall phase compositions at 308.15 K. .... 109

Figure 5.3. Liquid–liquid equilibrium for systems composed of *Jatropha curcas* oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3) + water (4),  $100 w_{4s} = 4.00$ : ●, experimental phase compositions at 288.15 K; ▲, experimental phase compositions at 308.15 K; —, NRTL at 288.15 K; ----, NRTL at 308.15 K; □, experimental overall phase compositions at 288.15 K; ×, experimental overall phase compositions at 308.15 K. .... 110

Figure 5.4. Liquid–liquid equilibrium for systems composed of *Jatropha curcas* oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3) + water (4) at 298.15 K: ●, experimental phase compositions ( $100 w_{4s} = 0.00$ ); ▲, experimental phase compositions ( $100 w_{4s} = 2.00$ ); ■, experimental phase compositions ( $100 w_{4s} = 4.00$ ); —, NRTL; ×, calculated plait point. .... 111

Figure 5.5. Distribution diagram of oleic acid for systems composed of *Jatropha curcas* oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3) + water (4) at 318.15 K; —, NRTL ( $100 w_{4s} = 0.00$ ); ----, NRTL ( $100 w_{4s} = 2.00$ ); -·-·-, NRTL ( $100 w_{4s} = 4.00$ ); experimental phase compositions: ●, ( $100 w_{4s} = 0.00$ ); ▲, ( $100 w_{4s} = 2.00$ ); ■, ( $100 w_{4s} = 4.00$ ); ..... 112

Figure 5.6. Effect of the water mass fraction in the solvent ( $w_{4s}$ ) and temperature ( $T$ ) on the oleic acid distribution coefficient ( $k_2$ );  $100 w_2^{OP} = 5.00$ ; mesh, Eq. 5.3 using coefficients presented in Table 5.9..... 114

Figure 5.7. Effect of water mass fraction in the alcoholic solvent ( $w_{4s}$ ) and oleic acid mass fraction in the oil phase ( $w_2^{OP}$ ) on the distribution coefficient ( $k_2$ ) at 298.15 K; ×, experimental data; ○, NRTL; mesh, Eq. 5.3 using coefficients presented in Table 5.9..... 115

Figure 5.8. Effect of water mass fraction in the alcoholic solvent ( $w_{4s}$ ) and oleic acid mass fraction in the oil phase ( $w_2^{OP}$ ) on the distribution coefficient ( $k_2$ ) at 318.15 K; ×, experimental data; ○, NRTL; mesh, Eq. 5.3 using coefficients presented in Table 5.9..... 116

*CAPÍTULO 6* ..... 123

Figura 6.1. Sistema compostos por biodiesel do óleo de polpa de macaúba (1) + etanol (2) + água (3) a 25 °C. .... 129

Figura 6.2. Sistema composto por biodiesel do óleo de polpa de macaúba (1) + etanol (2) + água (3) a 35 °C. .... 130

Figura 6.3. Sistema composto por biodiesel do óleo de polpa de macaúba (1) + etanol (2) + água (3) a 45 °C. .... 131

Figura 6.4. Efeito da temperatura sobre os sistemas compostos por biodiesel do óleo de polpa de macaúba (1) + etanol (2) + água (3) a diferentes temperaturas: ●, 25 °C; ×, 35 °C; ▲, 45 °C. .... 132

*CAPÍTULO 7* ..... 135

Figure 7.1. Liquid–liquid equilibrium for systems composed of macauba pulp oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3); experimental phase compositions: ●, at 298.15 K; ■, at 303.15 K; ▲, at 308.15 K; —, NRTL; ×, calculated plait points. .... 149

Figure 7.2. Liquid–liquid equilibrium for systems composed of macauba pulp oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3) + water (4) at 298.15 K: ●, experimental phase compositions (100  $w_{4s}$  = 0.00); ▲, experimental phase compositions (100  $w_{4s}$  = 6.00); ■, experimental phase compositions (100  $w_{4s}$  = 12.00); —, NRTL; ×, calculated plait point. .... 150

Figure 7.3. Effect of the water mass fraction in the solvent ( $w_{4s}$ ) and temperature ( $T$ ) on the oleic acid distribution coefficient ( $k_2$ ); 100  $w_2^{OP}$  = 5.00; mesh, eq. 7.4 using coefficients presented in Table 7.8..... 152

Figure 7.4. Effect of the water mass fraction in the solvent ( $w_{4s}$ ) and temperature ( $T$ ) in the solvent selectivity ( $\beta_{21}$ ); $100 w_2^{OP} = 5.00$ : mesh, eq. 7.4 using coefficients presented in Table 7.8. ....	153
Figure 7.5. Liquid–liquid equilibrium for systems composed of macauba pulp oil biodiesel (5) + anhydrous ethanol (3) + glycerol (6) at 298.15 K; experimental phase compositions: ●; ---, NRTL. ....	154



## ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO 1 .....	7
Tabela 1.1 – Parâmetros/limites recomendados de óleos e gorduras para a produção de biodiesel (ANDERSON et al., 2003). ....	10
Tabela 1.2 – Composição dos ácidos graxos presentes nos óleos vegetais (FIRESTONE, 1999; GUBITZ et al., 1999; MARTINS et al., 1983). ....	13
CAPÍTULO 2 .....	39
Table 2.1. Fatty Acid Compositions of the Vegetable Oils.....	48
Table 2.2. Probable Triacylglycerol Compositions of the Vegetable Oils.....	49
Table 2.3. Liquid–Liquid Equilibrium Data for the Pseudobinary Systems Containing Vegetable Oil (x) + Anhydrous Ethanol (5) at Different Temperatures.....	50
Table 2.4. Liquid–Liquid Equilibrium Data for the Pseudoternary Systems Containing Vegetable Oil (x) + Anhydrous Ethanol (5) + Water (6) at Different Temperatures.....	51
Table 2.5. Temperature–Dependent NRTL Parameters .....	52
Table 2.6. Mean Deviations in Phase Compositions for Systems Composed of Vegetable Oils, Ethanol, and Water, from (298.15 to 333.15) K.....	52
CAPÍTULO 3 .....	63
Tabela 3.1. Composição em Ácidos Graxos Presentes no Óleo da Polpa de Macaúba ( <i>Acrocomia aculeata</i> ) e no Ácido Oléico Comercial. ....	71
Tabela 3.2. Provável Composição em Triacilgliceróis do Óleo da Polpa de Macaúba ( <i>Acrocomia aculeata</i> ). ....	72
Tabela 3.3. Parâmetros NRTL estimados em função da temperatura. ....	76
CAPÍTULO 4 .....	79
Table 4.1. NRTL Parameters at (298.15 ± 0.1) K. ....	87
Table 4.2. Mean Deviations in Phase Compositions at (298.15 ± 0.1) K .....	87
CAPÍTULO 5 .....	93

Table 5.1. Fatty Acid Compositions of <i>Jatropha curcas</i> Oil and Oleic Acid .....	99
Table 5.2. Probable Triacylglycerol Composition of <i>Jatropha curcas</i> Oil .....	100
Table 5.3. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Systems of <i>Jatropha curcas</i> oil (1) + Oleic Acid (2) + Ethanol (3) + Water (4) at 288.15 K.....	103
Table 5.4. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Systems of <i>Jatropha curcas</i> oil (1) + Oleic Acid (2) + Ethanol (3) + Water (4) at 298.15 K.....	104
Table 5.5. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Systems of <i>Jatropha curcas</i> oil (1) + Oleic Acid (2) + Ethanol (3) + Water (4) at 308.15 K.....	105
Table 5.6. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Systems of <i>Jatropha curcas</i> oil (1) + Oleic Acid (2) + Ethanol (3) + Water (4) at 318.15 K.....	106
Table 5.7. Temperature–Dependent NRTL Parameters .....	107
Table 5.8. Mean Deviations in Phase Compositions for Systems Composed of <i>Jatropha curcas</i> oil + Oleic Acid + Ethanol + Water, at Temperatures Ranging from (288.15 to 318.15) K.....	107
Table 5.9. Estimated Model Coefficients for Parameter $k_2$ .....	113
<i>CAPÍTULO 7</i> .....	135
Table 7.1. Fatty Acid Compositions of Macauba Oil and Oleic Acid.....	140
Table 7.2. Probable Triacylglycerol Composition of Macauba Oil .....	141
Table 7.3. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Systems of Macauba oil (1) + Oleic Acid (2) + Ethanol (3) + Water (4) at 298.15 K.....	145
Table 7.4. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Systems of Macauba oil (1) + Oleic Acid (2) + Ethanol (3) + Water (4) at 303.15 K.....	146
Table 7.5. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Systems of Macauba oil (1) + Oleic Acid (2) + Ethanol (3) + Water (4) at 308.15 K.....	147
Table 7.6. Temperature–Dependent NRTL Parameters .....	147

Table 7.7. Average Deviations between the Experimental and Calculated by NRTL Phase Compositions .....	148
Table 7.8. Estimated Model Coefficients for Parameter $k_2$ and $\beta_{21}$ .....	151
Table 7.9. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Systems of Macauba Pulp Oil Biodiesel (5) + Anhydrous Ethanol (3) + Glycerol (6) at 298.15 K .....	153
ANEXO A: .....	167
Tabela A.1. Dados de equilíbrio líquido–líquido para o sistema composto por óleo de macaúba (1) + ácido oléico (2) + etanol(3) .....	167
ANEXO B:.....	169
Tabela B.1. Dados de equilíbrio líquido–líquido para o sistema composto por óleo de macaúba (1) + ácido oléico (2) + etanol (3) + água (4).....	169
ANEXO C:.....	171
_Toc294532074Tabela C.1. Dados de equilíbrio líquido–líquido para o sistema composto por biodiesel de macaúba (1) + etanol (2) + água (3).....	171
Tabela C.2. Parâmetros NRTL estimados em função da temperatura. ....	173
Tabela C.3. Desvios médios nas composições das fases dos sistemas .....	173





## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo a investigação do comportamento de fases através da determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido em diferentes sistemas graxos envolvidos na produção e purificação de biodiesel, além da correlação e avaliação desses dados empregando o modelo termodinâmico NRTL (*non-random, two-liquid*). Inicialmente, foram medidos experimentalmente os dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas binários e ternários envolvendo óleo vegetal + etanol + água, onde foram determinadas as linhas de solubilidade mútua, em uma faixa de temperatura de 25 °C a 60 °C. Os óleos vegetais investigados foram: óleo de canola, óleo de milho, óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas*), e óleo de polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata*). De acordo com os resultados, o aumento da temperatura dentro das condições experimentais analisadas favoreceu a miscibilidade óleo-solvente em ambas as fases. Em uma segunda etapa, dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários e quaternários empregados no processo de desacidificação de óleos vegetais foram determinados. Tais dados de equilíbrio foram gerados em diferentes condições de temperatura e porcentagens de água no solvente. Os sistemas investigados foram: óleo de polpa de macaúba + ácido oléico + etanol + água e óleo de pinhão manso + ácido oléico + etanol + água. Os resultados mostraram que o coeficiente de distribuição do ácido oléico entre as fases foi mais afetado pelo conteúdo de água no solvente do que pela temperatura. Finalmente, foram determinados dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários de interesse na purificação de ésteres etílicos (biodiesel), produzidos pela transesterificação alcalina do óleo da polpa de macaúba. Os sistemas investigados foram: biodiesel de macaúba + etanol + glicerol e biodiesel de macaúba + etanol + água; sistemas encontrados durante a separação e a lavagem do biodiesel com água, respectivamente. Os resultados obtidos no processo de separação do biodiesel mostraram que o etanol é completamente solúvel no biodiesel e no glicerol, enquanto que o glicerol apresenta uma baixa solubilidade no biodiesel. Para o processo de lavagem do biodiesel, o aumento da temperatura, dentro da faixa estudada (25 °C a 45 °C), não contribuiu para a redução da região bifásica. Todos os dados de equilíbrio foram correlacionados utilizando o modelo NRTL, sendo o desvio global entre os dados calculados e experimentais inferior a 0,99%, mostrando a boa

qualidade descritiva e aplicabilidade do modelo NRTL na análise de dados de equilíbrio líquido-líquido.

## ABSTRACT

This study aimed to investigate the phase behavior of liquid–liquid equilibrium data for systems of relevance in biodiesel production and purification, as well as their correlation using the NRTL model (non–random, two–liquid). Initially, experimental liquid–liquid equilibrium data were determined for binary and ternary systems composed of vegetable oil + ethanol + water, in which mutual solubility between vegetable oils and aqueous ethanol or anhydrous ethanol were investigated, at temperatures ranging from 25 °C to 60 °C. The following vegetable oils were investigated: canola oil, corn oil, *Jatropha curcas* oil and macauba (*Acrocomia aculeata*) pulp oil. According to the results, an increase in temperature within the study ranges led to an increase in oil–solvent miscibility in both phases. In the second part of this work, liquid–liquid equilibrium data for systems of interest in deacidification of vegetable oils were experimentally determined. These equilibrium data were analyzed in different temperature conditions and water mass fractions in the solvent. The following systems were investigated: macauba pulp oil + oleic acid + ethanol + water and *Jatropha curcas* oil + oleic acid + ethanol + water. The results indicated that the oleic acid distribution coefficients were more affected by water content in the alcoholic solvent than by temperature. Finally, liquid–liquid equilibrium data for systems of interest in biodiesel purification were measured. The biodiesel were produced by transesterification of macauba pulp oil with ethanol, using KOH as a homogeneous catalyst. In these studies, the following systems were investigated: macauba biodiesel + glycerol + ethanol and macauba biodiesel + ethanol + water. These systems are found in the separation and washing of biodiesel with water, respectively. From the results, it can be observed that biodiesel and glycerol were partially soluble in each other; however, the solubility of biodiesel in the glycerol phase was slightly greater than that of glycerol in the biodiesel phase. In the washing process of biodiesel, an increase in temperature within the range studied (25 °C to 45 °C) did not contribute to a reduction in biphasic region. The liquid–liquid equilibrium experimental data were correlated using the NRTL model. In all these systems, the global deviations between calculated and experimental data were lower than 0.99 %, showing the good descriptive quality and applicability of the NRTL model in liquid–liquid equilibrium data analyses.



## INTRODUÇÃO

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, carvão e do gás natural; contudo, essas fontes são extremamente poluidoras, não são renováveis, possuem previsão de esgotamento em um futuro próximo e afetam o meio ambiente de forma agressiva, o que desperta na população mundial uma busca de soluções para tais problemas.

No final do século XIX, como alternativa de combustível, Rudolf Diesel apresentou um motor abastecido com óleo de amendoim mais eficiente que os motores a vapor usados na época. Entretanto, o uso direto de óleos vegetais como combustíveis para motores é problemático devido à sua alta viscosidade, maior densidade e baixa volatilidade em relação ao óleo diesel derivado de petróleo. Essas características dos óleos vegetais geram vários problemas como, por exemplo, o acúmulo de material graxo nos bicos de injeção, a queima do óleo incompleta, a formação de depósitos de carvão na câmara de combustão, baixo rendimento de potência e, como resultado da queima, a liberação da acroleína (propenal) que é tóxica. Várias abordagens têm sido consideradas para contornar esses problemas relacionados ao uso dos óleos vegetais; entre elas destacam-se: a diluição, a micro-emulsão com metanol ou etanol, o craqueamento catalítico e a reação de transesterificação, também chamada de alcoólise. Dentre essas alternativas, a reação de transesterificação tem sido a mais usada, pois possibilita a obtenção de um produto, o biodiesel, que possui propriedades muito semelhantes às do óleo diesel.

Em 6 de dezembro de 2004, o presidente Luiz Inácio Lula da Silva assinou o decreto que autoriza o uso comercial do biodiesel no Brasil. Inicialmente, o governo autorizou a mistura de 2 % de biodiesel (B2) ao diesel de petróleo até 2007; em 2008, essa mistura foi obrigatória e a partir de 2010 esse percentual foi aumentado para 5 % (B5). O marco regulatório que autorizou o uso comercial do biodiesel no Brasil considera, entre outras vantagens, a diversidade de oleaginosas disponíveis no país, a garantia de suprimento e da qualidade, a competitividade ante aos demais combustíveis e uma poderosa política de inclusão social que a produção do biodiesel em larga escala trará.

Na reação de transesterificação de óleos vegetais, um triacilglicerol reage com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador que pode ser ácido, básico, metálico

ou biológico, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol, sendo que a mistura de ésteres é o que se denomina biodiesel. A tendência mundial é de realizar a transesterificação em meio básico, por questões econômicas e tecnológicas. Entre os álcoois, o mais utilizado é o metanol; entretanto, o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de álcool etílico, oriundo de biomassa, e este é um fator que estimula estudos de seu uso em substituição ao metanol.

Por dispor de solo e clima adequados ao cultivo de oleaginosas, o Brasil apresenta reais condições para se tornar um dos maiores produtores de biodiesel do mundo. A disponibilidade das fontes agrícolas para a produção de biodiesel varia de acordo com o clima e as condições das regiões de produção, enquanto que a produção de óleo vegetal por hectare plantado é função da produtividade e do conteúdo de óleo de cada espécie. Estima-se que a área plantada necessária para atender ao percentual de 2 % de biodiesel ao diesel de petróleo é de 1,5 milhões de hectares, o que corresponde a 1 % dos 150 milhões de hectares disponíveis para a agricultura no Brasil, não incluídas aqui as regiões ocupadas por pastagens e florestas (MIRAGAYA, 2005).

Os óleos vegetais para proceder à conversão em biodiesel devem ser previamente filtrados e degomados. Também não devem conter acidez livre acima dos limites recomendados, uma vez que provocaria um maior consumo de catalisadores básicos, dificultando a reação, a purificação e, conseqüentemente, provocando uma menor eficiência do processo. Além disso, uma umidade excessiva do óleo também afeta a transesterificação, produzindo mais sabão, o que é indesejável na reação.

O processo de refino de óleos vegetais é um termo genérico utilizado para denominar as etapas de purificação de óleos brutos, com o intuito de remover substâncias indesejáveis. Uma das etapas mais importantes do refino é a remoção de ácidos graxos livres, conhecida como neutralização ou desacidificação do óleo. Entre os métodos de desacidificação de óleos vegetais, a extração líquido-líquido (ELL) tem-se mostrado como rota alternativa na obtenção de óleos com teores aceitáveis de ácidos graxos livres dentro da faixa permitida pela legislação. A razão potencial deste novo processo está no fato de não gerar sabões e minimizar a perda de óleo neutro, além de consumir menor quantidade de energia, pois é realizado à temperatura ambiente e pressão atmosférica.

A ELL é a separação dos constituintes de uma solução líquida, denominada alimentação, por contato íntimo com outro líquido apropriado, imiscível ou parcialmente miscível, denominado solvente, o qual deve ter a capacidade de extrair preferencialmente um ou mais componentes desejados (soluto). Vários estudos mostram ótimos resultados do emprego de álcoois de cadeia curta como solvente, com destaque para o etanol, por apresentar baixa toxicidade, fácil recuperação, bons valores de seletividade e coeficiente de distribuição para os ácidos graxos livres (MONNERAT e MEIRELLES, 1995; BATISTA et al., 1999b; BATISTA, 2002; GONÇALVES et al., 2002; RODRIGUES et al., 2003; GONÇALVES e MEIRELLES, 2004; RODRIGUES, 2004; RODRIGUES et al., 2004; RODRIGUES et al., 2005a; RODRIGUES et al., 2005b; RODRIGUES et al., 2006; GONÇALVES et al., 2007; RODRIGUES et al., 2007).

Neste sentido, nesta tese de doutorado foi estudado o equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos envolvidos no processo de desacidificação de óleos vegetais, bem como nos sistemas reacionais de transesterificação usados na produção de biodiesel e a correlação desses dados empregando um modelo termodinâmico adequado. Esses dados são imprescindíveis para prover o avanço, o desenvolvimento e a otimização de variáveis para a realização das referidas reações e tornarem estas viáveis à aplicação prática.

Os capítulos que compõem o presente trabalho são, em sua maioria, artigos publicados ou submetidos à publicação em revistas científicas e em congressos, durante o desenvolvimento da pesquisa. Os assuntos abordados em cada capítulo são resumidos a seguir.

**Capítulo 1:** Este capítulo apresenta uma breve revisão da literatura acerca do processo de produção de biodiesel, das características das matérias-primas utilizadas, do processo de refino de óleos vegetais, além de tópicos pertinentes à extração líquido-líquido, tais como o estudo do equilíbrio de fases e modelagem termodinâmica dos dados experimentais. Este capítulo apresenta também uma descrição dos materiais e métodos empregados na condução experimental desta tese de doutorado.

**Capítulo 2:** Este capítulo apresenta dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas pseudo-binários e pseudo-ternários envolvendo óleos vegetais + etanol + água, onde foram determinadas as linhas de base ou de solubilidade mútua, em uma faixa de

temperatura de 25 °C a 60 °C, bem como a correlação destes dados utilizando o modelo NRTL.

**Capítulo 3:** Neste capítulo são apresentados dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata*) + ácido oléico + etanol, sendo tais sistemas envolvidos na reação de pré-esterificação catalisada por ácido sulfúrico. Os dados de equilíbrio líquido-líquido foram correlacionados pelo modelo NRTL e os parâmetros de interação binária obtidos foram testados na descrição do equilíbrio de fases dos sistemas estudados.

**Capítulo 4:** Este capítulo apresenta dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata*) + ácido oléico + etanol + água, com diferentes concentrações de água no solvente. Este trabalho foi realizado com o objetivo de analisar a influência da concentração de água no solvente e o seu efeito na redução da perda de óleo neutro.

**Capítulo 5:** Este capítulo apresenta dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas*) + ácido oléico + etanol + água. Estes dados de equilíbrio também foram correlacionados pelo modelo NRTL. Contudo, para verificar a influência das variáveis do processo (temperatura, fração mássica de água no solvente e fração mássica de ácido na fase oleosa) sobre o coeficiente de distribuição do ácido oléico, um modelo de segunda ordem foi ajustado aos dados experimentais, objetivando analisar a transferência dos ácidos graxos livres, do óleo a ser desacidificado para a fase extrato.

**Capítulo 6:** Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos para o sistema ternário composto por biodiesel de macaúba + etanol + água, sendo tais sistemas de interesse na purificação de ésteres etílicos (biodiesel) feita por lavagem do produto com água.

**Capítulo 7:** Este capítulo apresenta dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para sistemas de interesse no refino de óleos vegetais e na produção de biodiesel. Inicialmente, a influência das variáveis do processo (temperatura, fração mássica de água no solvente e fração mássica de ácido na fase oleosa) sobre o coeficiente de distribuição do ácido oleico e a seletividade do solvente foi analisada para os sistemas compostos por óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata*) + ácido oléico + etanol + água. Posteriormente,



dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas de interesse na recuperação do etanol e na purificação do biodiesel foram determinados para sistemas compostos por biodiesel de macaúba + etanol + glicerol. Todos os dados de equilíbrio também foram correlacionados pelo modelo NRTL.



# **CAPÍTULO 1**

## **1.1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **1.1.1– BIODIESEL**

O uso de biodiesel como combustível vem crescendo aceleradamente no mundo inteiro, pois a cadeia de produção deste combustível tem um potencial promissor em vários setores, tais como social, ambiental e tecnológico. Em outubro de 2002, o governo federal criou o programa brasileiro de biocombustíveis, com o objetivo de viabilizar a utilização do biodiesel, dado que este combustível poderia contribuir favoravelmente para o equacionamento de questões fundamentais para o país, como geração de emprego e renda, inclusão social, redução das emissões de poluentes, disparidades regionais de desenvolvimento e dependência de importação de petróleo, envolvendo, portanto, aspectos de natureza social, estratégica, econômica e ambiental.

Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5,0 % de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4,0 % para 5,0 % o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel (ANP, 2011). Atualmente, o Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, cuja produção anual, em 2009, foi de 1,6 bilhões de litros e uma capacidade instalada, em janeiro de 2010, para cerca de 4,7 bilhões de litros (ANP, 2011).

O biodiesel pode ser definido como sendo um mono–alquil éster de ácidos graxos derivado de fontes renováveis obtido através de um processo de transesterificação, no qual ocorre a transformação de triacilgliceróis em moléculas menores de ésteres de ácidos

graxos (FERRARI et al., 2005). É importante frisar que o biodiesel pode ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação.

As matérias-primas para a produção de biodiesel são: óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais. Algumas fontes potenciais para extração de óleo vegetal na produção de biodiesel são: baga de mamona, polpa do dendê, amêndoa do coco de babaçu e de macaúba, semente de girassol, amêndoa do coco de praia, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, polpa de abacate, semente de linhaça e de nabo forrageiro. Entre as gorduras animais, destacam-se o sebo bovino por sua conversão em biodiesel ser total e o Brasil ter um dos maiores rebanhos bovinos do mundo (MIRAGAYA, 2005), os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, entre outros. Algumas possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são: lanchonetes e cozinhas industriais, indústrias onde ocorre a fritura de produto alimentícios, os esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa, águas residuais de processos de indústrias alimentícias.

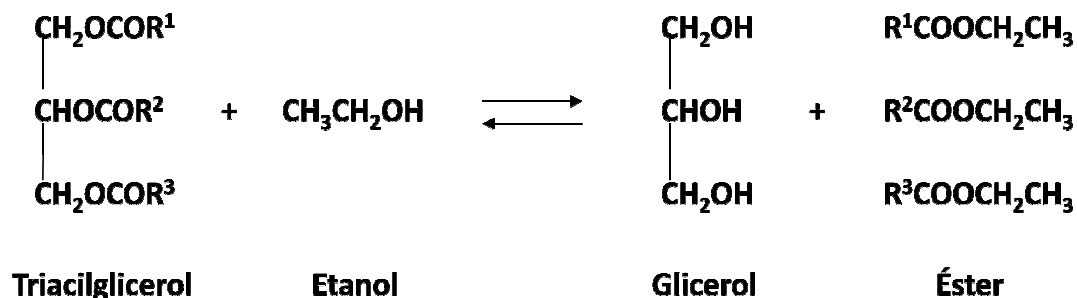
## **1.1.2 – PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

### **1.1.2.1 – Preparo da Matéria-Prima**

Caso necessário, a matéria-prima deve ser submetida a um processo de neutralização e de secagem (ver tópico refino de óleos vegetais).

### **1.1.2.2 – Reação de Transesterificação (Alcoólise)**

A transesterificação (também chamada de alcoólise) é a reação de um triacilglicerol (óleo ou gordura) com álcool formando ésteres e glicerol (ou glicerina), como subproduto. A reação de transesterificação de triacilgliceróis com etanol é mostrada na Figura 1.1. Pelo fato da reação ser reversível, um excesso de álcool é empregado para deslocar o equilíbrio para o lado do produto desejado. A estequiometria para a reação é de 3:1 (álcool: triacilglicerol). Contudo, na prática, essa razão molar é de 6:1 ou até maior para aumentar a geração do produto. Um catalisador é normalmente usado para aumentar a taxa e o rendimento da reação, podendo ser básico, ácido ou enzimático.



**Figura 1.1** – Transesterificação de triacilgliceróis com etanol.

Entre os álcoois que podem ser empregados no processo de transesterificação estão: metanol, etanol, propanol e o amil-álcool. Metanol e etanol são os álcoois mais usados, especialmente o metanol, em razão de suas vantagens físico-químicas (cadeia alcoólica curta e polar) e equivaler a aproximadamente 50 % do preço do etanol. Em contrapartida a produção de etanol no Brasil está em torno de 14 milhões de m<sup>3</sup>/safra, sendo que a capacidade instalada é de, aproximadamente, 16,7 milhões de m<sup>3</sup> (TEIXEIRA, 2005), por conseguinte, a disponibilidade de álcool etílico não representaria restrição ao seu uso na produção de biodiesel no país. Já a produção do metanol é insuficiente para atender o mercado interno brasileiro, havendo necessidade de importação (MIRAGAYA, 2005), o que poderia incrementar a dependência brasileira desse produto, pelo menos em curto prazo.

A produção de biodiesel por meio da rota metílica é de domínio mundial, sendo largamente praticada por indústrias localizadas na Europa e Estados Unidos. A matéria-prima utilizada é a canola (colza) na Europa, e a soja nos EUA, o que permite um bom padrão de qualidade do biodiesel comercializado e oriundo de apenas duas fontes vegetais. As vantagens da produção de biodiesel utilizando metanol são muitas: a separação dos metil ésteres (biodiesel) da glicerina acontece de forma instantânea; todo subproduto é recuperado em etapas sucessivas, gerando insumos para a indústria química ou retornando ao processo como reagente; além disso, a recuperação do metanol no processo é completa, sendo retirado tanto da água de lavagem do biodiesel, como da fase rica em glicerina, sem maiores complicações (TEIXEIRA, 2005), podendo ainda ser retornado ao processo sem prejuízo. Na rota etílica, o álcool recuperado não poderá ser reutilizado no sistema, devido ao teor de umidade próximo de 2 % adquirido durante o processamento. Porém, em

sistemas de cooperativas, esse subproduto poderá ser hidratado e utilizado em veículos *Flex Fuel*, tornando-se mais um atrativo em plantas produtivas de pequena capacidade (TEIXEIRA, 2005).

Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser catalisada por ácidos, bases ou enzimas. A reação ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino do que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos (ENCINAR et al., 2007; FERRARI et al., 2005). As bases que são geralmente usadas incluem o NaOH, KOH, carbonatos e os correspondentes alcóxidos tais como o alcóxido de potássio, etóxido de sódio, propóxido de sódio e butóxido de sódio. Ácido sulfúrico, ácido sulfônico e ácido hidrocloreídico são frequentemente usados como catalisadores. Lípases também podem ser usadas como biocatalisadores.

Na transesterificação com catalisadores básicos, água e ácidos graxos livres não favorecem a reação; assim, existe a necessidade dos triacilgliceróis e álcoois serem desidratados para minimizar a produção de sabão, produção essa que diminui a quantidade de ésteres e dificulta a separação entre glicerol e os ésteres (MA e HANNA, 1999). Normalmente, antes da transesterificação que usa óleo bruto, é feito o refino químico sendo adicionado álcali em excesso para remover todos os ácidos graxos livres. Os limites recomendados pelas indústrias para cada constituinte presente em óleos estão contidos na Tabela 1.1.

**Tabela 1.1** – Parâmetros/limites recomendados de óleos e gorduras para a produção de biodiesel (ANDERSON et al., 2003).

Parâmetro	Limite
Fósforo	20 ppm
Umidade	0,05 % (m/m)
Acidez Livre	0,50 % (m/m)

LIMA et al. (2007) estudaram o processo de transesterificação de óleo de babaçu refinado usando o etanol. A reação de transesterificação foi realizada à temperatura ambiente por um período de 30 minutos, utilizando-se NaOH como catalisador. O rendimento da reação foi de 62,2 % em massa, com perda de 22,3 % de etanol em relação à

formação dos produtos, o que pôde ser atribuído à formação de sabão, devido principalmente ao fato do álcool utilizado não ser anidro; com isto, o sabão consumiu o catalisador e reduziu a eficiência da reação de transesterificação. Em outro estudo de transesterificação usando a rota etílica, FERRARI et al. (2005) avaliaram a taxa de conversão do óleo neutro de soja em éster etílico e o rendimento no processo de transesterificação. A reação de transesterificação foi realizada a 50 °C por 5 minutos, sendo utilizados óleo neutro de soja e etanol, na razão molar de 3:1, tendo como catalisador o NaOH. O processo de obtenção de biodiesel a partir do óleo neutro de soja adotado neste trabalho promoveu uma conversão de 97,5 % do óleo em ésteres etílicos, através de um processo simples e rápido. As perdas no processo foram de 10 %, as quais foram reduzidas em razão do etanol usado ser anidro, o que viabilizou sua recuperação no processo.

Os co–produtos resultantes do processo de produção de biodiesel são representativos em termos de volume e valor e, portanto, são importantes para viabilizar economicamente o programa. O glicerol situa–se como o principal co–produto, sendo comum a todas as rotas de produção de biodiesel, independente da oleaginosa e do álcool utilizado. Para cada 100 kg de biodiesel produzido, são gerados, aproximadamente, 10 kg de glicerol (MIRAGAYA, 2005). Os principais usos do glicerol são na produção de cosméticos, sabão e fármacos (30 %), poligliceróis (15 %), resinas (8 %) produtos de alimentação (8 %), tabaco (5 %), filmes de celulose (5 %), outros (explosivos, ésteres, etc.), totalizando um consumo mundial de, aproximadamente, 750 mil ton/ano. Embora seja prevista uma grande redução do preço desse co–produto, o aumento da oferta a preços substancialmente mais baixos poderá abrir novas oportunidades de aplicação; porém, o glicerol obtido no processo de produção do biodiesel apresenta–se mais escuro e com algumas impurezas (FERRARI et al., 2005). Assim, há um grande interesse na sua purificação e no seu reaproveitamento, pois isto levaria à viabilização do processo, permitindo que o biodiesel se torne competitivo no mercado de combustíveis.

### **1.1.3 – MATÉRIAS-PRIMAS**

#### **1.1.3.1 – Óleos Vegetais**

Os óleos vegetais são substâncias líquidas, lipofílicas, formadas predominantemente por produtos de esterificação entre um mol de glicerol e três moles de ácidos graxos (AG),

os chamados triacilgliceróis (TAG). Os triacilgliceróis constituem cerca de 95 % do óleo vegetal bruto, enquanto que os constituintes minoritários são formados por produtos de decomposição dos triacilgliceróis, mono e diacilgliceróis, ácidos graxos livres, fosfolipídios e ceras e, também, por substâncias genericamente denominadas de não-glicerídicas ou insaponificáveis tais como esteróis, vitaminas, pigmentos, hidrocarbonetos e metais (RODRIGUES, 2004; LAWSON, 1985).

Devido à hidrólise ao longo do processo de extração do óleo, que pode ser feita a partir de sementes oleaginosas (soja, algodão, milho, amendoim, girassol, canola) ou polpas de frutos (coco, palma, babaçu, macaúba, oliva), uma porção dos ácidos graxos ligados ao glicerol passa a fazer parte do que é conhecido como acidez livre. Da reação de hidrólise resultam também monoacilgliceróis e diacilgliceróis, compostos formados por uma molécula de glicerol ligada a uma ou duas moléculas de AG, respectivamente (SWERN, 1964). Os ácidos graxos livres (AGL) são ácidos carboxílicos ( $R-COOH$ ) alifáticos saturados ou insaturados com cadeia carbônica entre  $C_4$  e  $C_{24}$  (BROCKMANN et al., 1987).

Sua concentração no óleo bruto varia fortemente (Tabela 1.2), dependendo da fonte e das técnicas de extração e é considerada uma boa medida da qualidade tanto do óleo bruto como do óleo refinado. Como exemplos, o teor de ácidos graxos livres presentes no óleo bruto de soja gira em torno de 0,7 % (m/m) (MAZA et al., 1992); no óleo de palma, fica entre 2 e 3 % (HO, 1976), enquanto que no óleo de gérmen de trigo, em casos extremos, pode chegar a 25 % (WANG e JOHNSON, 2001).



**Tabela 1.2** – Composição dos ácidos graxos presentes nos óleos vegetais (FIRESTONE, 1999; GUBITZ et al., 1999; MARTINS et al., 1983).

Ácido graxo		Óleos vegetais (% ácidos graxos)				
		Canola	Milho	Pinhão Manso	Macaúba	
					Polpa	Amêndoa
Capróico	C6:0	---	---	---	---	---
Caprílico	C8:0	---	---	---	---	6,2
Cáprico	C10:0	---	---	---	---	5,3
Láurico	C12:0	---	---	---	---	43,6
Mirístico	C14:0	0,05-0,07	---	0-0,1	---	8,5
Palmítico	C16:0	4,5-7,0	6,0-8,0	14,1-15,3	18,70	5,3
Palmitoléico	C16:1	0,15-0,30	---	0-1,3	4,00	2,4
Esteárico	C18:0	2,0-2,5	2,0	3,7-9,8	2,80	---
Oléico	C18:1	48,0-63,0	25,0-31,0	34,3-45,8	53,40	25,5
Linoléico	C18:2	20,0-32,0	58,0-64,0	29,0-44,2	3,30	3,3
Translinoléico	C18:3 Trans	0,41	---	---	---	---
Linolênico	C18:3	7,0-9,0	0,8-0,9	---	---	---
Araquídico	C20:0	0,5-0,7	0,5	0-0,3	---	---
Gadoléico	C20:1	1,04	---	---	---	---
Gadolênico	C20:2	---	---	---	---	---
Araquidônico	C20:4	---	---	---	---	---
Behênico	C22:0	0,28	---	0-0,2	---	---
Erúcico	C22:1	0,28	---	---	---	---
Lignocérico	C24:0	0,17	---	---	---	---
Nervônico	C24:1	0,12	---	---	---	---

O Brasil dispõe de uma grande diversidade de espécies vegetais oleaginosas das quais se podem extrair óleos para vários fins. Para o uso potencial nos biocombustíveis, fatores como a geografia, o clima e a economia determinam o óleo vegetal de maior interesse. A seguir, é apresentada uma breve revisão dos principais óleos vegetais a serem estudados neste projeto.

#### *Óleo de canola*

A cultura de maior destaque mundial para a produção de biodiesel é a da canola. O óleo de canola é a principal matéria-prima para a produção de biodiesel na Europa. A produtividade, situada entre 350 e 400 kg de óleo por hectare, tem sido considerada satisfatória para as condições europeias. A canola cultivada no Brasil (Pará e Rio Grande

do Sul) é uma seleção geneticamente modificada da colza (*Brassica napus L. var. oleífera*). É uma crucífera que possui de 40 a 46 % de óleo no grão, e de 34 a 38 % de proteína no farelo. O interesse dos produtores no plantio de canola tem crescido em função da garantia de compra e do preço pago, constituindo-se uma alternativa de cultura de inverno. O agronegócio da canola envolve a produção e comercialização do farelo, rico em proteínas, que corresponde a mais de 1.000 kg por hectare e, além disso, a sua lavoura promove uma excelente adubação natural do solo. A canola pode ser cultivada, a exemplo das culturas temporárias, por meio de uma cultura totalmente mecanizada (ARIOSTO, 2004).

#### *Óleo de milho*

O milho (*Zea mays L.*) é uma planta pertencente à família das gramíneas e é provavelmente o grão mais antigo cultivado nas Américas. O milho possui de 8 à 10 % de óleo no grão, com 61 – 78 % referente ao conteúdo de amido e 6 – 12 % referente ao conteúdo de proteína (ARIOSTO, 2004). No Brasil, a produção do grão de milho em 2007 foi de aproximadamente 38,4 milhões de toneladas, 5,8 % superior ao registrado em 2006. Este aumento ocorreu, principalmente, devido à expansão da área em importantes centros produtores de grão e a boa cotação do grão em virtude da menor oferta mundial, sendo que os Estados Unidos, principal produtor, preservou grande parte de sua produção para a fabricação de etanol.

#### *Óleo de pinhão manso*

O pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) pertence à família das euforbiáceas, a mesma da mamona, e é uma espécie nativa do Brasil. É uma planta oleaginosa que produz, no mínimo, duas toneladas de óleo por hectare, levando de três a quatro anos para atingir a idade produtiva, que pode se estender por 40 anos (ARRUDA et al., 2004). A oleaginosa é bastante resistente à seca e pouco suscetível a pragas e doenças, podendo ser cultivada em áreas de solos pouco férteis e de clima desfavorável à maioria das culturas alimentares tradicionais, como por exemplo, no Semi Árido nordestino. Em um processo de extração com hexano, MELO et al. (2006) verificaram que as amêndoas das sementes de pinhão manso apresentaram um teor médio de óleo de 42 %, em base seca. A nível industrial, as sementes de pinhão manso sofrem o mesmo tratamento que as bagas de mamona, isto é,

cozimento prévio e esmagamento subsequente em prensas tipo “expeller”, para extração do óleo, que em seguida, é filtrado, centrifugado e clarificado, resultando um produto livre de impurezas (BRASIL, 1985). A torta resultante desse processo, que contém ainda aproximadamente 8 % de óleo, é re-extraída com solventes orgânicos, geralmente o hexano, sendo o farelo residual ensacado para aproveitamento como fertilizante natural, em virtude dos teores elevados de nitrogênio, fósforo e potássio (ARRUDA et al., 2004; BRASIL, 1985).

### *Óleo de macaúba*

A macaúba (*Acronomia aculeata*) denominada dendê mineiro, poderá, num futuro próximo, ser uma importante espécie produtora de óleo para a produção de biodiesel. A macaúba produz dois tipos de óleos: óleo da polpa usado para combustíveis (biodiesel) e fábricas de sabão e óleo da amêndoa utilizado na indústria de cosméticos e para alimentação humana. Perfeitamente adaptada às condições de clima e solo e identificada em quase todas as regiões do território brasileiro, essa oleaginosa nativa é cultivada uma só vez podendo produzir por mais de 90 anos. Trabalhos realizados na região de Esmeraldas – MG pelo CETEC–MG nos anos 80 apontaram para estimativas de produção de óleo, com 4 a 5 anos pós-plantio, entre 1500 e 5000 kg/ha para simulações que compreendem plantios de 100 a 216 palmeiras por hectare, respectivamente (MARTINS et al., 1983). O teor de óleo de macaúba das amostras coletadas na mesma região foi de 22,9 % no fruto fresco e 34,3 % no fruto desidratado. A macaúba permite a possibilidade de consórcio com outras oleaginosas (pinhão manso, mamona, amendoim), além de produzir grande volume de torta, com resíduos ricos em proteína e energia. O aproveitamento do endocarpo para a produção de carvão ativo contribuirá para a diversificação da linha de produtos e redução do custo do preço do óleo (TEIXEIRA, 2005).

#### **1.1.3.2 – Processos de Refino de Óleos Vegetais**

O refino de óleos vegetais é um termo genérico utilizado para denominar as etapas de purificação de óleos brutos, com o intuito de remover substâncias indesejáveis. Uma das etapas mais importantes do refino de óleos vegetais é a remoção de ácidos graxos livres, conhecida como neutralização ou desacidificação do óleo. O refino também tem como

objetivo remover outros produtos indesejáveis presentes no óleo bruto, tais como fosfolipídios, produtos de oxidação, metais, pigmentos, umidade, etc. Na produção de biodiesel, faz-se necessária principalmente a remoção dos ácidos graxos livres dos óleos brutos, visto que um excesso dos mesmos, quando se usam hidróxidos como catalisador, ocasionaria as reações de saponificação, competindo com a reação de transesterificação (LIMA, 2007).

A desacidificação de óleos vegetais é geralmente realizada por dois métodos, o refino físico e o químico. O refino físico baseia-se na diferença considerável entre os pontos de ebulição dos ácidos graxos livres e dos triacilgliceróis nas condições de operação; logo, este processo é considerado como uma destilação dos ácidos graxos livres com arraste a vapor. Faz-se uso do refino físico para óleos com alta acidez e menos que 10 ppm de fósforo. Este método é problemático principalmente por exigir condições extremas de operação, como baixa pressão, 3 a 6 mm Hg, e alta temperatura, 220 a 270 °C, podendo gerar impacto negativo sobre a qualidade final do produto. Neste processo de desacidificação não há a produção de sabões, porém envolve um alto custo energético, operacional e elevado investimento em equipamentos, além de ser inviável para óleos com elevado teor de fósforo (CREN, 2005; ANTONIASSI et al., 1998; SHAH e VENKATESAN, 1989).

O refino químico é recomendado para óleos com baixa acidez e alto teor de fósforo, até 200 ppm, e apresenta maior eficiência que o método físico. O método químico faz uso de solução de soda cáustica e temperaturas entre 50 a 90 °C. Nesse método, os ácidos graxos são transformados em sabão e são separados dos triacilgliceróis por centrifugação, pois tanto a solução alcalina quanto o sabão são insolúveis no óleo, mas solúveis em água. As centrífugas utilizadas neste processo são geralmente equipamentos muito caros (HARTMAN, 1971; ANTONIASSI et al., 1998). O refino químico é um processo versátil e bem conhecido que pode ser aplicado para qualquer óleo bruto; porém, quanto maior a porcentagem de ácidos graxos livres no óleo bruto, maior a perda de óleo neutro, a qual ocorre devido à saponificação e alta emulsibilidade do óleo no sabão formado (ANTONIASSI et al., 1998). As perdas de óleo neutro, para óleos de milho bruto contendo ácidos graxos livres entre 8 e 14 %, podem atingir de 15 a 25 % (LEIBOVITZ e

RUCKENSTEIN, 1983) e cerca de 14 %, em refinarias brasileiras, para óleos com 4 % de acidez (ANTONIASSI et al., 1998).

Processos alternativos têm sido propostos por diversos autores, a fim de se obter alta produtividade de óleo de boa qualidade. A desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido tem-se mostrado como rota alternativa na obtenção de óleos vegetais com teores aceitáveis de ácidos graxos livres. A razão potencial deste processo está no fato de consumir menor quantidade de energia, pois é realizado à temperatura ambiente e pressão atmosférica (RODRIGUES, 2004; BHATTACHARYYA e BHATTACHARYYA, 1987).

A desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido é baseada na diferença de solubilidade dos ácidos graxos livres e dos triacilgliceróis neutros no solvente e na diferença de ponto de ebulição do solvente e dos compostos graxos. Esse último aspecto facilita a recuperação posterior do solvente para sua reutilização (THOMOPOULOS, 1971; RODRIGUES, 2004). A escolha do solvente mais adequado para a extração de ácidos graxos livres se baseia na diferença de polaridade entre os ácidos (polares) e os triacilgliceróis (apolares). Um solvente polar é capaz de produzir extratos contendo concentrações muito baixa de triacilgliceróis. Para desacidificação por extração dos ácidos graxos livres utilizam-se solventes que tenham maior afinidade com os ácidos graxos que com os triacilgliceróis.

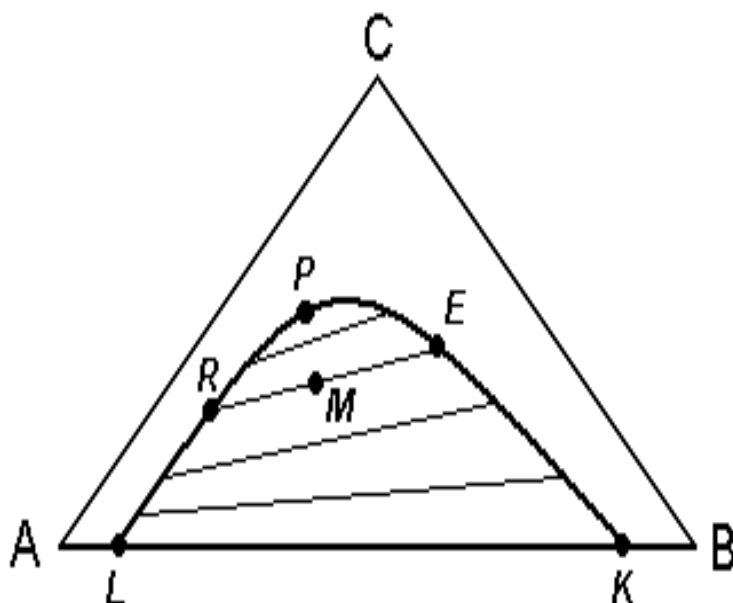
Ensaio realizados para obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários de óleos vegetais (milho e canola), ácidos graxos e álcoois de cadeia curta (metanol, etanol, isopropanol, n-propanol) (BATISTA et al., 1999b) têm mostrado que o etanol hidratado é o solvente mais adequado ao processo (MONNERAT e MEIRELLES, 1995; ANTONIASSI et al., 1998, GONÇALVES et al., 1999). A hidratação do solvente pode diminuir a solubilização de óleo pelo etanol e, consequentemente, minimizar a perda de óleo neutro (GONÇALVES et al., 2002).

#### **1.1.4 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO**

A extração líquida por solventes ou extração líquido-líquido é a separação dos constituintes de uma solução líquida, denominada alimentação, por contato íntimo com outro líquido apropriado, imiscível ou parcialmente miscível, denominado solvente, o qual deve ter a capacidade de extrair preferencialmente um ou mais componentes desejados

(soluto). Originam-se deste contato duas novas correntes, o refinado, que é a solução residual da alimentação, pobre em solvente, e o extrato, rico em solvente, contendo o soluto extraído (TREYBAL, 1980). Nessa operação de transferência de massa, as duas correntes, alimentação e solvente, são quimicamente muito diferentes, o que leva a uma separação dos componentes de acordo com suas propriedades físico-químicas (RODRIGUES, 2004; TREYBAL, 1980).

O equilíbrio líquido-líquido de um sistema ocorre somente dentro de certa faixa de temperatura, ou seja, para cada temperatura existe uma faixa de composição onde a separação é possível. Em síntese, a extração líquida por solventes envolve sistemas constituídos por pelo menos 3 componentes para a determinação de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido à baixa pressão. Esse tipo de equilíbrio pode ser representado por um gráfico triangular equilátero como na Figura 1.2 a seguir:



**Figura 1.2** – Diagrama de equilíbrio líquido-líquido de um sistema ternário: L–K, linha de base; R–E, linha de amarração; M, ponto de mistura; P, ponto crítico.

Nesse tipo de diagrama em coordenadas triangulares apresentado na Figura 1.2, cada vértice do triângulo representa um componente puro (A, B, C). O componente C se dissolve completamente em A e B, mas os componentes A e B dissolvem-se de forma

limitada e são representados no diagrama de equilíbrio pela linha de base ou de solubilidade mútua. O ponto L representa a solubilidade do componente B em A e o ponto K a solubilidade do componente A em B.

A quantidade de cada componente em uma mistura ternária é dada pelo comprimento da perpendicular que une o ponto ao cateto oposto ao vértice que representa o componente puro. Consequentemente, qualquer ponto sobre um dos lados do triângulo representa uma mistura binária.

A curva LRPEK é a curva binodal e apresenta a mudança da solubilidade das fases 1 (curva LRP) e 2 (curva PEK) com a adição do soluto. Qualquer mistura na região fora desta curva será uma solução homogênea de uma fase. Qualquer mistura dentro dessa região delimitada pela curva, como por exemplo, a mistura M, formará duas fases líquidas imiscíveis com as composições indicadas em R (rica no componente A) e E (rica no componente B). A linha RE é uma linha de amarração, ou *tie-line*, que deverá passar necessariamente pelo ponto M, que representa a mistura como um todo. Existe um número infinito de linhas de amarração na região bifásica, mas poucas estão representadas e são realmente determinadas na prática. O ponto P, conhecido como ponto crítico ou “plait point”, representa a última linha de amarração e o ponto onde as curvas de solubilidade das fases rica no componente A e B se encontram.

Dos parâmetros que são avaliados na extração líquido-líquido, dois são os mais utilizados, o coeficiente de distribuição do soluto e a seletividade do solvente. O coeficiente de distribuição ( $k_i$ ) relaciona a composição de um soluto nas duas fases em equilíbrio. A fase extrato é a fase composta principalmente pelo solvente e a fase refinado é composta majoritariamente pelo diluente. O coeficiente de distribuição é obtido da seguinte relação:

$$k_i = \frac{w_i^{(2)}}{w_i^{(1)}} \quad (1.1)$$

Onde  $w_i^{(2)}$  é a fração mássica do componente  $i$  na fase extrato (2) e  $w_i^{(1)}$  é a fração mássica do componente  $i$  na fase refinado (1), desde que o equilíbrio tenha sido atingido.

O valor de  $k_i$  não precisa necessariamente ser maior que 1, embora valores elevados sejam desejáveis, uma vez que uma menor quantidade de solvente ou menor número de estágios será necessário para a extração (PINA, 2001).

Considerando o uso de um solvente em particular para separar os componentes de uma solução binária por extração líquido-líquido, emprega-se o conceito de seletividade  $S_{i/j}$ , definida como:

$$S_{i/j} = \frac{k_i}{k_j} \quad (1.2)$$

na qual  $S_{i/j}$  é a seletividade do solvente em relação aos componentes  $i$  e  $j$ . O componente  $i$  é considerado o soluto a ser removido da alimentação e o componente  $j$  é a substância que deve permanecer no refinado. Para a separação com o uso de um solvente ser possível,  $S_{i/j}$  deve ser maior que 1,0. Quanto maior esta seletividade, mais efetiva será a operação (TREYBAL, 1980).

#### 1.1.4.1 – Fundamentos Termodinâmicos do Equilíbrio Líquido-Líquido

A condição de equilíbrio estabelece uma condição dinâmica, onde os componentes estão sendo transferidos entre as fases e as taxas de transferência são tais que não há mudança no balanço macroscópico do sistema. O estado de equilíbrio é uma condição limite para a qual os sistemas tendem a atingir e nesta condição as propriedades do sistema não variam ao longo do tempo (MODELL e REID, 1983).

Existem alguns critérios para a determinação do equilíbrio em sistemas fechados que são baseados na minimização de funções termodinâmicas características do processo. No caso do equilíbrio líquido-líquido, como as condições de pressão e temperatura são constantes, a minimização da energia livre de Gibbs representa esse estado.

$$dG_{T,P} \leq 0 \quad (1.3)$$

Quando o sistema atinge o estado de equilíbrio, temos as expressões que denotam o equilíbrio térmico, mecânico e químico:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \quad (1.4)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \quad (1.5)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(\pi)} \quad (1.6)$$

Onde  $i$  representa cada componente e os índices 1, 2, ...,  $\pi$  representam as fases em equilíbrio.



A equação (1.6) é geral para o equilíbrio de fases, mostrando que, numa mesma condição de pressão e temperatura, o potencial químico de cada uma das espécies no sistema é o mesmo em cada uma das fases.

A variação no potencial químico para as substâncias no estado sólido, líquido ou gasoso é dada por:

$$d\mu_i = RTd\ln(f_i) \quad (1.7)$$

A partir das igualdades dos potenciais químicos no estado de equilíbrio num processo isotérmico, obtém-se a relação entre as fugacidades:

$$f_i^{(1)} = f_i^{(2)} = \dots = f_i^{(\pi)} \quad (1.8)$$

O potencial químico ( $\mu_i$ ) é definido como:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \bar{G}_i \quad (1.9)$$

$$\bar{G}_i = RT \ln \hat{f}_i \quad (1.10)$$

No caso de solução ideal.

$$\bar{G}_i^{id} = RT \ln x_i f_i^0 \quad (1.11)$$

As funções de excesso são propriedades termodinâmicas que excedem as propriedades de soluções ideais nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição. Sendo assim, podemos escrever uma função de excesso para a energia livre de Gibbs. A energia livre de Gibbs parcial molar em excesso é representada a seguir:

$$\bar{G}_i^{ex} = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (1.12)$$

O coeficiente de atividade ( $\gamma_i$ ) é definido como:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (1.13)$$

Assim, a equação (1.12) torna-se:

$$\bar{G}_i^{ex} = RT \ln \gamma_i \quad (1.14)$$

Para um sistema isotérmico com duas fases em equilíbrio:

$$\hat{f}_i^{(1)} = \hat{f}_i^{(2)} \quad (1.15)$$

Portanto:

$$(\gamma_i x_i f_i^0)^{(1)} = (\gamma_i x_i f_i^0)^{(2)} \quad (1.16)$$

na qual  $x$  é a fração molar,  $\gamma$  o coeficiente de atividade,  $a$  é a atividade,  $i$  representa cada um dos compostos presentes e os sobrescritos (1) e (2) se referem às fases refinado e extrato, respectivamente, em equilíbrio. Supondo-se o sistema numa temperatura onde todas as espécies envolvidas no sistema estejam no estado líquido, à equação anterior pode ser reescrita como:

$$(\gamma_i x_i)^{(1)} = (\gamma_i x_i)^{(2)} = a_i^{(1)} = a_i^{(2)} \quad (1.17)$$

As composições de cada uma das fases em equilíbrio são representadas pelas frações molares  $x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots, x_n^{(1)}, x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, \dots, x_n^{(2)}$  e satisfazem as seguintes restrições:

$$\sum x_i^{(1)} = 1 \quad (1.18)$$

$$\sum x_i^{(2)} = 1 \quad (1.19)$$

As equações (1.15), (1.16) e (1.17) são utilizadas para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido. Para a correlação deste tipo de equilíbrio foram desenvolvidas expressões em termos da energia livre de Gibbs parcial molar em excesso. O coeficiente de atividade poderá ser obtido através do cálculo da derivada da energia livre de Gibbs em excesso com relação ao número de moles de cada componente.

$$RT \ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial (n G^{ex})}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (1.20)$$

#### 1.1.4.2 – Modelagem Termodinâmica de Equilíbrio de Fases Líquido-Líquido

O coeficiente de atividade está relacionado com o afastamento do comportamento da solução quando comparado ao caso ideal, e este afastamento se deve à formação ou à quebra de ligações e ao rearranjo molecular durante o processo de mistura. Para incorporar essas interações entre os componentes da mistura no cálculo do coeficiente de atividade, existem modelos que estimam os parâmetros de interação binária entre as moléculas ou grupos a partir de um ajuste feito aos dados experimentais. Esses modelos podem ser classificados em dois tipos:

- Modelos Moleculares: onde as interações consideradas ocorrem entre as moléculas das espécies presentes na mistura. Exemplos desses modelos são Margules, van Laar, NRTL, UNIQUAC;
- Modelos de Contribuição de Grupos: onde os parâmetros ajustáveis se referem às interações entre os grupos funcionais que estão presentes nas moléculas da mistura. Exemplos desses modelos são UNIFAC e ASOG.

Cabe ressaltar que o uso do modelo molecular NRTL para correlacionar dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido apresenta a vantagem de permitir a extensão dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos a sistemas binários para o cálculo do equilíbrio em sistemas multicomponentes contendo os mesmos constituintes. Contudo, no caso de sistemas graxos/ alcoóis de cadeia curta onde a diferença de massas molares entre os componentes dos sistemas estudados é grande, é aconselhável empregar como unidade de composição a fração mássica (BATISTA, 2002). A razão desse procedimento é que, devido à grande diferença de massa molar dos compostos que estarão presentes nos sistemas estudados, trabalhar com fração mássica permite um ajuste mais preciso do modelo aos dados experimentais do que empregar fração molar (BATISTA et al., 1999b; RODRIGUES, 2003). Neste caso a equação (1.16) que descreve a atividade seria reescrita por:

$$a = \gamma_i^x x_i = \gamma_i^w w_i \quad (1.21)$$

Onde

$$\gamma_i^w = \frac{\gamma_i^x}{M_i \sum_j^n w_j / M_j} \quad (1.22)$$

Onde  $w$  representa a fração mássica,  $M$  a massa molar e os subscritos  $i$  e  $j$  os compostos presentes na mistura. O coeficiente de atividade quando se emprega a concentração expressa em fração mássica, no modelo NRTL, assume a seguinte forma:

$$\ln \gamma_i^x = \frac{\sum_j^c \frac{\tau_{ji} G_{ji} w_j}{M_j}}{\sum_j^c \frac{G_{ji} w_j}{M_j}} + \sum_{j=1}^c \left[ \frac{w_j G_{ij}}{M_j \sum_k^n \frac{G_{kj} w_k}{M_k}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_k^c \frac{\tau_{kj} G_{kj} w_k}{M_k}}{\sum_k^c \frac{G_{kj} w_k}{M_k}} \right) \right] \quad (1.23)$$

onde

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (1.24)$$

$$\frac{\Delta g_{ij}}{R} = A_{0,ij} + A_{1,ij}T \quad (1.25)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (1.26)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (1.27)$$

Considerando que um dos sistemas de interesse nesse trabalho é composto basicamente por triacilgliceróis, ácidos graxos e solvente, etanol anidro ou hidratado; e que os diferentes tipos de triacilgliceróis, por um lado, e os diferentes tipos de ácidos graxos, por outro lado, possuem muitas semelhanças físico-químicas entre si, tal sistema pode ser tratado como um pseudoternário caso o óleo e o ácido sejam representados por pseudo-componentes puros. Isso é possível através da determinação da composição do óleo e do ácido oléico. No caso do óleo, esse será então representado por um único triacilglicerol com uma massa molar média calculada a partir da sua composição em triacilgliceróis. Esse procedimento exige como hipótese complementar que os diversos triacilgliceróis se comportem da mesma forma na distribuição entre as duas fases. Isto é, as composições em triacilgliceróis do óleo devem ser aproximadamente iguais nas duas fases, permitindo representá-las por pseudo-componente com massa molar média. O mesmo procedimento pode ser considerado para o ácido oléico comercial. Os resultados experimentais permitirão avaliar a validade desta hipótese para os sistemas propostos. Esse artifício já foi utilizado por diferentes trabalhos (MONNERAT e MEIRELLES, 1995; BATISTA et al., 1999b; BATISTA, 2002; GONÇALVES et al., 2002; RODRIGUES et al., 2003; GONÇALVES e MEIRELLES, 2004; RODRIGUES, 2004; RODRIGUES et al., 2004; RODRIGUES et al., 2005a; RODRIGUES et al., 2005b; RODRIGUES et al., 2006; GONÇALVES et al., 2007; RODRIGUES et al., 2007) realizados no Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (DEA/FEA), onde os ajustes obtidos foram excelentes, com baixíssimos desvios entre os valores de concentração experimentais e os calculados.

## **1.2 – MATERIAL E MÉTODOS**

### **1.2.1 – MATERIAL**

#### **1.2.1.1 – Reagentes**

1. Óleos Vegetais:

Os óleos vegetais de interesse neste trabalho foram os seguintes:

- óleo de canola (Cargill);
  - óleo de milho (Cargill);
  - óleo da polpa de macaúba (Paradigma Óleos Vegetais Ltda.);
  - óleo de pinhão manso (Bionasa Combustível Natural S. A.);
2. n– Hexano (MERCK, min. 96 %);
3. Etanol anidro (MERCK, min. 99,8 %);
4. Glicerol (SIGMA, min 99 %);
5. Regente Karl Ficher (MERCK) ;
6. Ácido Oléico Comercial (MERCK): por apresentar-se como o composto majoritário que compõe os triacilgliceróis que formam os óleos vegetais estudados nessa tese.

#### **1.2.1.2 – Equipamentos**

1. Unidade de neutralização com reator de vidro encamisado de 6 litros, equipada com banho termostático para controle da temperatura e agitação mecânica;
2. Centrífuga (Jouan – modelo BR4i);
3. Unidade de destilação do biodiesel;
4. Célula de equilíbrio líquido-líquido em vidro pirex;
5. Banho termostático digital (COLE PARMER, modelo 12101–55);
6. Agitador magnético sem aquecimento (IKA WERKE, modelo RH–KT/C);
7. Agitador magnético com aquecimento (FISATOM, modelo 752A.);
8. Balança analítica eletrônica (PRECISA, modelo XT220A);
9. Estufa de circulação forçada (MARCONI, modelo MA 035/3);
10. Bureta automática (METROHM, modelo DOSIMAT 715);
11. Termômetro padrão (COLE PARMER, precisão  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ );

12. Titulador Karl Fischer (METROHM, modelo 710 KF TRITINO);
13. Cromatógrafo Gasoso Capilar (CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM);
14. Cromatógrafo Gasoso Perkin Elmer (CLARUS 600GC SYSTEM).

## **1.2.2 – MÉTODOS ANALÍTICOS**

### **1.2.2.1 – Caracterização da Matéria-Prima**

Todos os reagentes graxos utilizados neste trabalho foram analisados por cromatografia gasosa de ésteres metílicos dos ácidos graxos para determinar a composição em ácidos graxos, de acordo com o método oficial 1–62 da AOCS (1988). Anteriormente à análise cromatográfica, as amostras graxas foram preparadas na forma de ésteres metílicos dos ácidos graxos seguindo o método de HARTMAN e LAGO (1973). Os reagentes graxos foram submetidos às condições cromatográficas utilizando um cromatógrafo gasoso capilar CGC Agilent 6850 Series GC System, sob as seguintes condições experimentais: coluna capilar DB–23 Agilent (50 % cianopropil) – metilpolisiloxano (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm); fluxo da coluna de 1,0 mL/min; velocidade linear de 24 cm/s; temp. do detector de 280,0°C; temp. do injetor de 250,0°C; temperatura do forno de 110,0 °C por 5 minutos, (110,0 e 215,0) °C (5 °C/min), 215,0 °C por 24 min; hélio como gás de arraste; vol. injetado de 1,0 µL. Os ésteres metílicos dos ácidos graxos foram identificados por comparação dos tempos de retenção com padrões cromatográficos da Nu Check Prep. (Elysian, USA). Tais análises foram realizadas pelo Laboratório de Tecnologia de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP.

Os óleos vegetais foram caracterizados ainda pela técnica da provável composição em triacilgliceróis usando o método computacional desenvolvido por ANTONIOSI FILHO et al. (1995).

### **1.2.2.2 – Neutralização do Óleo Bruto**

Os óleos de pinhão-mansão e macaúba foram submetidos a um processo de neutralização devido ao alto teor de ácidos graxos livres nas amostras obtidas junto aos fornecedores.

A neutralização foi efetuada empregando-se uma solução de hidróxido de sódio, cuja quantidade utilizada foi calculada de acordo com o teor de ácidos graxos livres presente no óleo e considerando um excesso de 0,5 %.

O óleo foi adicionado em um reator encamisado e aquecido à temperatura de 70,0 °C. Em seguida, acrescentou-se o álcali sob agitação mantendo-se a temperatura constante por um tempo de 20min. A mistura formada foi centrifugada a 4500g por 10 minutos, para a separação dos sabões (borra). O óleo neutro foi lavado com água quente (3 lavagens) até não apresentar mais resíduo de sabão, e submetido a secagem por 20 minutos a 90,0 °C e sob vácuo (0,4 kPa). Após esse tratamento, os óleos de pinhão-manso e macaúba foram qualificados como semi-processados e utilizados na determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido.

#### **1.2.2.3 – Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel do óleo de macaúba**

A reação de transesterificação foi realizada em um balão de fundo chato com capacidade de 2,0 litros, sendo a homogeneização obtida com o uso de um agitador magnético. A esse balão foram adicionados 500,0 g do óleo de polpa de macaúba, 160,0 g de etanol e 4,1 g de hidróxido de potássio (equivalente a 0,8 % da massa do óleo), mantendo-se uma razão estequiométrica óleo/álcool de 1:6. Para fins de controle, este momento foi adotado como o tempo zero da reação. A mistura foi agitada por 4 h para garantir a completa transesterificação do óleo. Foi possível observar o andamento da reação devido ao brusco escurecimento da mistura e, em seguida, o retorno a uma coloração original, mais clara. A mistura reacional foi colocada em um funil de decantação com capacidade para 1,0 litro. Após a decantação e separação, a fase superior, contendo o éster, foi lavada com uma solução aquosa de ácido acético para neutralizar o álcali remanescente e retirar eventuais traços de álcool ou glicerina. A ausência do catalisador básico no biodiesel pôde ser confirmada através da análise da água de lavagem com indicador fenolftaleína 1 %. Para remoção de umidade, o biodiesel foi filtrado utilizando-se sulfato de sódio anidro. Finalmente, o biodiesel foi destilado na unidade de destilação (Figura 1.3) sob condição de vácuo (de 78,7 kPa e 115,0 °C) para remover traços de umidade e etanol. A composição do biodiesel foi determinada por cromatografia gasosa, nas mesmas condições experimentais mencionadas na seção 1.2.2.1 – *Caracterização da Matéria-Prima*.



**Figura 1.3** – Unidade de destilação do biodiesel: 1) balão de vidro pirex encamisado por um cuba de aço inox com óleo mineral; 2) aquecedor elétrico; 3) condensador; 4) balão volumétrico para coleta do destilado; 5) bomba a vácuo; 6) banho termostático.

#### 1.2.2.4– Determinação de Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido

##### ✓ Linha de Solubilidade Mútua – Efeito da Temperatura

Para a determinação das linhas de solubilidade mútua entre óleo vegetal + etanol + água foram utilizadas as células de equilíbrio sugeridas por Silva et al.(1997). Estas células foram construídas em vidro pirex para permitir a visualização da separação de fases, sendo seu volume interno de 40,0 mL e dispendo de uma entrada superior onde é feita a alimentação dos componentes que formam o sistema. A célula é encamisada, com saída e entrada para conexão do banho termostático. É vedada com tampa de teflon esmerilhada, com abertura para encaixe do termômetro.

Nesse experimento os óleos analisados foram: óleo de canola refinado, óleo de milho refinado, óleo de pinhão-mansão (*Jatropha curcas*) e óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia*



*aculeata*). A composição global da mistura foi previamente determinada, sendo que cada componente foi pesado em uma balança analítica e colocados em contato na célula de equilíbrio. A mistura foi agitada vigorosamente por pelo menos 15 minutos. Após este tempo, deixou-se em repouso para se obter a separação completa das fases. Após o equilíbrio termodinâmico ter sido alcançado (16 horas), amostras de cada uma das fases foram coletadas com o auxílio de seringas. Posteriormente, foi realizada uma diluição da amostra no interior da seringa usando n-hexano, na razão de 1:1 (amostra:n-hexano), objetivando assim evitar a separação de fases no interior da seringa. O teor de água presente foi determinado por Karl Fisher, de acordo com o método oficial Ca. 23–55 da AOCS (1993), usando um titulador automático. Aproximadamente 1,0 grama da amostra diluída em n-hexano de ambas as fases foi pesada numa placa de Petri de 5,0 cm de diâmetro e 1,0 cm de profundidade. As placas foram colocadas em uma estufa de circulação forçada, à pressão atmosférica e à temperatura de 105,0 °C, por no mínimo 3 h, condições suficientes para que a mistura alcançasse uma massa constante. A composição em triacilgliceróis foi determinada por diferença. O mesmo procedimento foi realizado em diferentes temperaturas até a temperatura de 60, 0 °C.

#### ✓ **Sistemas contendo óleo vegetal + ácido graxo + etanol + água**

Os sistemas investigados foram: óleo de polpa de macaúba + ácido oléico + etanol + água e óleo de pinhão manso + ácido oléico + etanol + água. Para a determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido foram utilizadas as mesmas células de equilíbrio sugeridas por Silva et al. (1997). A composição global da mistura foi previamente determinada, sendo cada componente pesado em balança analítica e colocados em contato na célula de equilíbrio. A mistura foi agitada vigorosamente por pelo menos 15 minutos. Após este tempo, deixou-se em repouso para se obter a separação completa das fases. Após a separação e o estabelecimento do equilíbrio, em geral um tempo de espera de 16 horas, as amostras das duas fases foram coletadas para posterior análise qualitativas e quantitativas dos componentes. A concentração em ácidos graxos foi determinada por titulação de acordo com o método oficial 2201 da IUPAC (1979), usando um titulador automático. O teor de água presente foi determinado por Karl Fisher, de acordo com o método oficial Ca. 23–55 da AOCS (1993), usando um titulador automático. O solvente foi evaporado em uma

estufa de circulação forçada à pressão atmosférica e à temperatura de 105,0 °C, por no mínimo 3 h, condições suficientes para que a mistura alcance uma massa constante. Uma vez determinadas as concentrações dos demais componentes, a concentração em triacilglicerol foi então determinada por diferença. Neste trabalho, todas as medidas foram feitas em triplicata.

✓ **Sistemas contendo biodiesel de macaúba + etanol + água**

A composição global da mistura foi previamente determinada, sendo cada componente pesado em balança analítica e colocados em contato na célula de equilíbrio. A mistura foi agitada vigorosamente por pelo menos 15 minutos com um agitador magnético, e a temperatura controlada por um banho termostático. Após este tempo, deixou-se em repouso para se obter a separação completa das fases. Após a separação e o estabelecimento do equilíbrio, as amostras das duas fases foram coletadas usando seringas. A concentração de água presente nas fases foi determinada por Karl Fisher, de acordo com o método oficial 23–55 da AOCS. O solvente foi evaporado em uma estufa de circulação forçada, à pressão atmosférica e à temperatura de 60,0 °C, até que a mistura alcançasse uma massa constante. A concentração do biodiesel foi então determinada por diferença. Neste trabalho, todas as medidas foram feitas em triplicata.

✓ **Sistemas contendo biodiesel de macaúba + etanol + glicerol**

A composição global da mistura foi previamente determinada, sendo cada componente pesado em balança analítica e colocado em contato na célula de equilíbrio. A mistura foi agitada vigorosamente por pelo menos 30 minutos. Após este tempo, deixou-se em repouso para se obter a separação completa das fases. Após a separação e o estabelecimento do equilíbrio, as amostras das duas fases foram colhidas para posterior análise qualitativas e quantitativas dos componentes. A quantificação dos ésteres etílicos, do etanol e do glicerol foi determinada por cromatografia gasosa. Um cromatógrafo gasoso usado foi o Perkin Elmer modelo Clarus 600, detector FID, equipado com uma coluna Perkin Elmer Elite–225(50 % cianopropilmetil– 50 % fenilmetilpolisiloxano); com comprimento de 30 m, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura de filme de 0,25µm. O equipamento foi utilizado sob as seguintes condições experimentais: temperatura do injetor de 250,0 °C; temperatura

do detector e 250,0 °C; temperatura do forno: inicial de 40,0 °C; de 40,0 °C até 60,0 °C aumentando a uma taxa de 5,0 °C·min<sup>-1</sup>; 60,0 °C por 1,0 min, de 60,0 °C até 200,0 °C aumentando a uma taxa de 40,0 °C·min<sup>-1</sup>; 200,0 °C por 1,0 min; de 200,0 °C até 230,0 °C, aumentando a uma taxa de 5,0 °C·min<sup>-1</sup>; 230,0 °C por 1,0 min; hélio como gás de arraste: 1,0 mL·min<sup>-1</sup> por 5,0 min, 3,0 mL·min<sup>-1</sup> por 4,0 min, 2,0 mL·min<sup>-1</sup> até o final; 1:30 split; volume de injeção de 0,4 µL. Os componentes foram quantificados através de calibração externa.

#### 1.2.2.5–Cálculo dos Desvios no Balanço de Massa das Fases

O procedimento desenvolvido por Marcilla, Ruiz e García (1995) e adaptado para sistemas graxos por Rodrigues et al. (2005b) foi utilizado para testar a validade dos resultados dos experimentos de equilíbrio. O mesmo consistiu em calcular as massas das duas fases líquidas e comparar a sua soma ao valor real da massa total utilizada no experimento, fornecendo um desvio relativo para cada ponto de mistura global. De acordo com este cálculo,  $i$  balanços de componente independente podiam ser escritos, com  $i$  sendo cada componente do sistema:

$$M_{OC} w_{iOC} = M_{FO} w_{iFO} + M_{FS} w_{iFS} \quad (1.28)$$

onde:  $M_{OC}$  representa a massa da mistura global;  $M_{FO}$  e  $M_{FS}$  representam as massas das fases oleosa e solvente, respectivamente;  $w_{iOC}$  representa a fração mássica do componente  $i$  na mistura global;  $w_{iFO}$  e  $w_{iFS}$  representam as frações mássicas do componente  $i$  nas fases oleosa e solvente, respectivamente.

Com estas  $i$  equações foi possível calcular os valores de  $M_{FO}$  e  $M_{FS}$  por um ajuste de mínimos quadrados, a partir das composições experimentais das fases ( $w_{iFO}$  e  $w_{iFS}$ ) e das massas adicionadas nas células: se  $M$  corresponde a matriz formada pelos valores de  $M_{OC} \cdot w_{iOC}$ ,  $B$  é a matriz transformada (formada pelos valores de  $w_{iFO}$  e  $w_{iFS}$ ), e  $P$  é a matriz formada pelas massas de cada fase ( $M_{FO}$  e  $M_{FS}$ ), os sistemas prévios podem ser escritos como:

$$M = B \cdot P \quad (1.29)$$

A Equação (1.29) pode ser reescrita como,

$$P = (B^T B)^{-1} B^T M \quad (1.30)$$

Onde  $B^T$  corresponde a matriz transposta de  $B$  e  $(B^T B)^{-1}$  é a matriz inversa de  $B^T B$ ,

Neste sentido, os valores de  $M_{FO}$  e  $M_{FS}$  (matriz  $P$ ), os quais minimizam os erros dos sistemas prévios, foram calculados. A massa total calculada ( $M_{FO} + M_{FS}$ ) foi então comparada a  $M_{OC}$  para estimar um desvio relativo de balanço de massa global, calculado como:

$$\delta\% = 100 \frac{|M_{OC} - (M_{FO} + M_{FS})|}{M_{OC}} \quad (1.31)$$

Ainda, os desvios relativos de balanço de massa para cada componente foram calculados por:

$$\delta_i\% = 100 \frac{|M_{OC} \cdot w_{iOC} - (M_{FO} \cdot w_{iFO} + M_{FS} \cdot w_{iFS})|}{M_{OC} \cdot w_{iOC}} \quad (1.32)$$

#### 1.2.2.6–Modelagem Termodinâmica

Os dados experimentais foram usados para ajustar os parâmetros do modelo NRTL para cálculo do coeficiente de atividade. Os ajustes foram realizados utilizando o procedimento desenvolvido por Stragevitch e d'Ávila (1997). Ainda, os dados foram analisados por método de minimização da energia livre de Gibbs total.

### 1.3 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Anderson, D.; Masterson, D.; Macdonald, B.; Sullivan, L. Industrial Biodiesel Plant Design and Engineering: Practical Experience. In: INTERNATIONAL PALM OIL CONFERENCE, 2003, Putrajaya, Malaysia. Disponível em <<http://www.crowniron.com/userImages/Biodiesel.pdf>>. Acesso em: 16 jan. 2008.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível na Internet: <http://www.anp.gov.br/?pg=40787&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1301872621627>. Acesso em abril de 2011.

Antoniassi, R.; Esteves, W.; Meirelles, A. J. A. Pretreatment of Corn Oil for Physical Refining. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, 75, 1411–1415.

Antoniosi Filho, N. R.; Mendes, O. L.; Lanças, F. M. Computer Prediction of Triacylglycerol Composition of Vegetable Oils by HRGC. *Chromatographia* **1995**, 40, 557–562.

AOCS. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*, 3rd ed., vols. 1–2.; AOCS Press: Champaign 1988.

Ariosto, H. Biodiesel e Inclusão Social. Câmara dos Deputados, Centro de Documentação e Informação, Brasília–DF, 200p, 2004.

Arruda, F.P.; Beltrão, N. E. M.; Andrade, A. P.; Pereira, W. E.; Severino, L. S. Cultivo de Pinhão Manso (*Jatropha curca* L.) como Alternativa para o Semi-Árido Nordeste. *Rev. Bras. Ol. Fibros.*, **2004**, 8, 789–799.

Bamberger, S.; Brooks, D. E.; Sharp, J. M. Van Alstine; Webber, J. J.; In Walter, H.; Brooks, D. E.; Fisher, D. (Editors). Partition in Aqueous Two-Phase Systems. London: Academic Press, p. 85, 1985.

Batista, E. A. C. Desacidificação de Óleos Vegetais por Extração Líquido-Líquido: Equilíbrio de Fases e Simulação do Processo. Dissertação de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002, 148p.

Batista, E.; Monnerat, S.; Stragevitch, L.; Pina, C. G.; Gonçalves, C. B.; Meirelles, A. J. A. Prediction of Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Vegetable Oils, Fatty Acids and Ethanol. *J. Chem. Eng. Data* **1999a**, 44, 1365–1369.

Batista, E.; Monnerat, S.; Kato, K.; Stragevich, L.; Meirelles, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Canola oil, Oleic acid, and Short Chain Alcohols. *J. Chem. Eng. Data* **1999b**, 44, 1360–1364.

Bhattacharyya, A. C.; Bhattacharyya, D. K. Deacidification of high FFA rice bran oil by Re-esterification and alkali neutralization. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1987**, 64, 128–131.

Brasil. Ministério da Indústria e do Comércio. Secretária de Tecnologia Industrial. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais. Brasília: STI/CIT, 1985. 364p.

Brockmann, R.; Demmering, G.; Kreutzer, U. Fatty acids. In: Kaudy, L., Rounsaville, J.F., Schulz, A. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim: Verlag Chemie, v. A10, p.245–275, 1987.

HO, C. O. Studies in Palm Oil Crystallization. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1976**, 53, 609–617.

Chumpitaz, L. D. A. Separação de Proteínas de Soro de Queijo com Sistema Aquoso Bifásico em uma Coluna de Discos Rotativos. Dissertação de Doutorado. DEA-FEA – UNICAMP, Campinas – SP, 2002.

Cren, E. C. Recuperação de ácidos graxos livres em resina de troca iônica. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005, 177p.

Encinar, J. M.; González, J. F.; Rodríguez-Reinares, A. Ethanolysis of Used Frying Oil. Biodiesel Preparation and Characterization. *Fuel Process. Technol.* **2007**, 88, 513–522.

Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico–Química e Consumo em Gerador de Energia. *Química Nova* **2005**, 28, 19–23.

Firestone, D. Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes. AOCS Press, 151p, 1999.

Gonçalves, C. B. Equilíbrio de fases de sistemas compostos por óleos vegetais, ácidos graxos e etanol hidratado. Dissertação de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004, 151p.

Gonçalves, C. B.; Meirelles, A. J. A. Liquid–Liquid Equilibrium Data for the System Palm Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 318.2K. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, 221, 139–150.

Gonçalves, C. B.; Batista, E.; Meirelles, A. J. A. Liquid–Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15K. *J. Chem. Eng. Data***2002**, *47*, 416–420.

Gonçalves, C. B., Pessôa Filho, P. A., Meirelles, A. J. A. Partition of Nutraceutical Compounds in Deacidification of Palm Oil by Solvent Extraction. *J. Food Eng.* **2007**, *81*, 21–26.

Gonçalves, C. B., Pina, C. G., Meirelles, A. J. A. Liquid–Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil/Oleic Acid/Ethanol. 10th World Congress of Food Science & Technology, 3–8 outubro de 1999, Sydney, Australia, p.119.

Gubitz, G. M.; Mittelbach, M., Trabi, M. Exploitation of Tropical Oil Seed Plant *Jatropha curcas* L. *Bioresource Technology***1999**, *67*, 73–82.

Hartman, L. Tecnologia Moderna da indústria de óleos vegetais. Fundação Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos, 330p., Campinas, 1971.

Hartman, L.; Lago, R. C. A. Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl Esters from Lipids. *Lab Pract***1973**, *22*, 475–476.

Leibovitz, Z.; Ruckenstein, C. Our Experiences in Processing Maize (Corn) Germ Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc* **1983**, *60*, 347–351.

Lawson, H. W. Standards for Fats and Oils. Westport: Avi Publishing Company, 1985.

Lima, J. R. O.; Silva, R. B.; Silva, C. C. M.; Santos, L. S. S.; Santos JR., J. R.; Moura, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de Babaçu (*Orbignya* sp.) Obtido por via Etanólica. *Química Nova***2007**, *30*, 600–603.

Ma, F.; Hanna, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology***1999**, *70*, 1–15.

Marcilla, A.; Ruiz, F.; García, A. N. Liquid–Liquid–Solid Equilibria of the Quaternary System Water–Ethanol–Acetone–Sodium Chloride at 25 °C. *Fluid Phase Equilib.* **1995**, *112*, 273–289.

Martins, H; Teixeira, L.C.; Oliveira, A. M. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: relatório técnico final. *CETEC* **1983**, 2, 112–116.

Maza, A.; Ormsbee, R. A.; Strecker, L. R. Effects of Deodorization and Steam–Refining Parameters on Finished Oil Quality. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1992**, 69, 1003–1008.

Melo, J. C.; Stragevitch, L.; Pacheco Filho, J. G. A.; Brander Jr, W. ; Campos, R. J. A.; Schuler, A. R. P. Avaliação Preliminar do Potencial do Pinhão Manso para a Produção de Biodiesel. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006, Brasília. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, **2006**, 2, 198–203.

Miragaya, J. C. G. Biodiesel: Tendências no Mundo e no Brasil. *Informe Agropecuário* **2005**, 26, 7–13.

Modell, M.; Reid, R. C. Thermodynamics and its applications. 2 ed. Upper Sadle River, Prentice Hall, Inc., 936p, 1983.

Monnerat, S; Meirelles, A. J. A. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Canola Oil, Oleic Acid and Short–Chain Alcohols Systems. 9th World Congress of Food Science and Technology, Budapeste, Hungria, p.52, 1995.

Pina, C. G. Desempenho de uma coluna de discos rotativos na desacidificação do óleo de milho. Dissertação de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2001, 115p.

Rodrigues, C. E. C. Desacidificação do Óleo de Farelo de Arroz por Extração Líquido–Líquido. Dissertação de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004, 221p.

Rodrigues, C.E.C.; Antoniassi, R.; Meirelles, A.J.A. Equilibrium Data for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, 48, 367–373.

Rodrigues, C. E. C.; Filipini, A.; Meirelles, A. J. A. Phase equilibrium for systems composed by high unsaturated vegetable oils + linoleic acid + ethanol + water at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data* **2006a**, 51, 15–21.



Rodrigues, C. E. C.; Peixoto, E. C. D.; Meirelles, A. J. A. Phase Equilibrium for Systems Composed by Refined Soybean Oil + Commercial Linoleic Acid + Ethanol + Water, at 323.2 K. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, 238, 193–203.

Rodrigues, C. E. C.; Pessoa Filho, P. A.; Meirelles, A. J. A. Phase Equilibrium for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water +  $\gamma$  Oryzanol + Tocols. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, 216, 271–283.

Rodrigues, C. E. C., Silva, F. A., Marsaioli JR., A., Meirelles, A. J. A. Deacidification of Brazil Nut and Macadamia Nut Oils by Solvent Extraction – Liquid–Liquid Equilibrium Data at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data* **2005a**, 50, 517–523.

Rodrigues, C. E. C., Reipert, E. C. C. D., Souza, A. F., Pessoa Filho, P. A.; Meirelles, A. J. A. Equilibrium Data for Systems Composed by Cottonseed Oil + Commercial Linoleic Acid + Ethanol + Water + Tocopherols at 298.2 K. *Fluid Phase Equilib.* **2005b**, 238, 193–203.

Shah, K.J.; Venkatesan, T.K. Aqueous isopropyl alcohol for extraction of free fatty acids from oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1989**, 66, 783–787.

Silva, L. H. M.; Coimbra, J. S.; Meirelles, A. J. A. Equilibrium Phase Behavior of Poly (Ethylene Glycol) + Potassium Phosphate + Water Two Phase Systems at Various pH and Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, 42, 398–401.

Stragevitch, L.; d'Ávila, S. G. Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid–Liquid Equilibrium Data. *Braz. J. Chem. Eng.* **1997**, 14, 41–52.

Swern, D. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*; Mattil, K.F.; Norris, F.A.; Stirton, A.J. Eds.; Wiley: New York, 1964.

Teixeira, L. C. Produção de Biodiesel. *Informe Agropecuário* **2005**, 26, 79–86.

Thomopoulos, C. Méthode de Desacidification des Huiles par Solvant Sélectif. *Revue Française des Corps Gras* **1971**, 18, 143–150.

Treybal, R.E. Mass Transfer Operations. 3.ed. New York: McGraw–hill, 1980.

Wang, T., Johnson, L.A. Refining High–Free Fatty Acid Wheat Germ Oil.*J. Am. Oil Chem Soc.* **2001**, 78, 71–76.

Zhou, W.; Konar, S. K.; Boocock, D. G. V. Ethyl Esters from the Single–Phase Base–Catalyzed Ethanolysis of Vegetable Oils.*J. Am. Oil Chem. Soc* **2003**, 80, 367–371.

## **CAPÍTULO 2**

### ***Capítulo 2* – Mutual Solubility for Systems Composed of Vegetable Oil + Ethanol + Water at Different Temperatures**

César A. S. da Silva; Guilherme Sanaiotti; Marcelo Lanza; Luis A. Follegatti–Romero;

Antonio J. A. Meirelles; Eduardo A. C. Batista<sup>\*</sup>

---

<sup>\*</sup>Trabalho publicado na revista *Journal of Chemical & Engineering Data* 2010. 55, 440–447.



## Abstract

This study presents liquid–liquid equilibrium data for systems of interest in biodiesel production and the refining of edible oils by liquid–liquid extraction. These systems are composed of vegetable oils + anhydrous ethanol + water, at temperatures ranging from (298.15 to 333.15) K. The following vegetable oils were investigated: refined canola oil, refined corn oil, semiprocessed *Jatropha curcas* oil, and semiprocessed macauba (*Acrocomia aculeata*) pulp oil. According to the results, the enhancement of temperature within the study ranges increased oil–solvent miscibility in both phases. The liquid–liquid equilibrium experimental data were correlated using the NRTL model. For all these systems, the global deviations between calculated and experimental data were lower than 0.7 %, showing the good descriptive quality and applicability of the NRTL model in liquid–liquid analysis and computational simulation processes.

## 2.1 – Introduction

Biodiesel, an alternative fuel for diesel engines, is produced from renewable biological sources such as vegetable oils and fats.<sup>1</sup> The most common process for producing biodiesel is known as transesterification. This process involves combining any lipid (vegetable or animal) with short–chain alcohol in the presence of a catalyst. Among the applicable lipid sources, vegetable oils are usually used in biodiesel production. Alcohols that are generally used in the transesterification reaction are methanol, ethanol, propanol, butanol, and amyl alcohol. Concerning environment aspects, ethanol has greater advantages when compared to the others short–chain alcohols. Ethanol shows low toxicity and can be produced from agricultural renewable resources, thus attaining total independence from petroleum–based alcohols.<sup>2,3</sup>

The transesterification process (also known as alcoholysis) is generally carried out at (313.15 to 343.15) K, once the reaction temperature is limited by the boiling point of the alcohol.<sup>4</sup> Due to the low mutual solubility of vegetable oil and ethanol at atmospheric pressure, the reaction mixture is usually mechanically stirred to enhance mass transfer.<sup>3</sup> Generally, to successfully accomplish the transesterification process, it is required that oil has a water content in mass fraction lower than 0.1 %.<sup>5</sup> The presence of water in the investigated systems requires subsequent purification steps for biodiesel production and

ethanol recovery. Solvent reuse would also lead to water accumulation in ethanol, affecting the initial stage of the reaction.

One factor of particular importance in the alcoholysis process is the degree of mixing between the alcohol and triacylglycerol phases.<sup>6-7</sup> The stoichiometric ratio for the reaction requires three moles of alcohol and one mole of triacylglycerol to yield three moles of fatty acid ester and one mole of glycerol. However, due to the reversibility of the reaction, an excess of alcohol is usually needed to force the equilibrium to the product side.<sup>3</sup> In practice, 6 moles of alcohol and one mole of triacylglycerol are used to raise the product yield. Hence, the reaction rate depends on ethanol solubility in the oil phase.

Triacylglycerol solubility in aqueous ethanol solutions is widely reported in literature,<sup>8-12</sup> and it was observed in these works that the critical solution temperature increases linearly with the enhancement of water content in the alcohol solvent. Simulations for developing new processes for such reactional systems require a thermodynamic model that can adequately describe these multiphase systems. Therefore, knowledge on the mutual solubility between vegetable oils and ethanol is of utmost importance for better understanding of the process and improvement of reaction rates, as well as the subsequent purification steps for biodiesel production. It should also be emphasized that phase equilibrium data for systems composed of vegetable oils + aqueous ethanol or anhydrous ethanol is necessary for the design of liquid-liquid extraction processes in the refining of edible oils. Thus, the aim of the present work was to investigate the phase equilibrium of vegetable oils + ethanol + water at temperatures ranging from (298.15 to 333.15) K. The vegetable oils chosen for this study were refined canola oil, refined corn oil, semiprocessed *Jatropha curcas* oil, and semiprocessed macauba (*Acrocomia aculeata*) pulp oil. The experimental data were correlated with the NRTL model, with estimation of binary interaction parameters.

## 2.2 – Experimental Section

**Materials.** Refined corn oil and refined canola oil were purchased from Cargill (Mairinque/SP, Brazil). Crude macauba (*Acrocomia aculeata*) pulp oil and crude *Jatropha curcas* oil were kindly supplied by Paradigma Óleos Vegetais Ltda (Jaboticatubas/MG, Brazil) and Bionasa Combustível Natural S. A. (Porangatu/GO, Brazil), respectively. The

crude oils were submitted to a prior deacidification treatment in the laboratory and both were qualified as semiprocessed oils.

Fatty acid composition of vegetable oils was determined by gas chromatography for quantification of fatty acid methyl esters, according to the official method (1–62) of the AOCS.<sup>13</sup> Prior to chromatographic analysis, the fatty samples were prepared in the form of fatty acid methyl esters, according to the method of Hartman and Lago.<sup>14</sup> The samples were submitted to a CGC Agilent 6850 Series GC capillary gas chromatograph system under the following experimental conditions: DB–23 Agilent capillary column (50 % cyanopropyl–methylpolysiloxane), 0.25  $\mu\text{m}$ , 60 m  $\times$  0.25 mm i.d.; helium as the carrier gas at a rate of 1.0 mL $\cdot\text{min}^{-1}$ ; linear velocity of 24 cm $\cdot\text{s}^{-1}$ ; injection temperature of 523.2 K; column temperature of 383.2 K for 5 min, (383.2 to 488.2) K at a rate of 5 K $\cdot\text{min}^{-1}$ , followed by 488.2 K for 24 min; detection temperature of 553.2 K; and injection volume of 1.0  $\mu\text{L}$ . The fatty acid methyl esters were identified by comparison with the retention times of the Nu Check Prep (Elysian/MN, USA) standards and the quantification was performed by internal normalization.

The free fatty acid contents of the vegetable oils were determined by titration according to official method 2201 of IUPAC<sup>15</sup> using an automatic titrator (Metrohm, model Titrando 808, Herisan, Switzerland). Refined canola oil, refined corn oil, semiprocessed *Jatropha curcas* oil, and semiprocessed macauba (*Acrocomia aculeata*) pulp oil presented free fatty acid contents of 0.016 %, 0.029 %, 0.017 %, and 0.038 %, respectively, expressed as mass fraction of oleic acid.

The solvents used were: anhydrous ethanol from Merck (Germany), with purity greater than 99.9 %; an alcoholic solution ( $w_{6s}$ ) with a mass fraction of  $6.00 \pm 0.02$  % (mass of water in anhydrous ethanol), prepared by the addition of deionized water (Milli-Q, Millipore) to the anhydrous ethanol; and hexane, also from Merck, with purity greater than 96 %.

In the present work, the following notations were given to the components utilized in the experiments: refined canola oil (1), refined corn oil (2), semiprocessed *Jatropha curcas* oil (3), semiprocessed macauba (*Acrocomia aculeata*) pulp oil (4), anhydrous ethanol (5), and water (6).

### ***Apparatus and Procedures.***

***Determination of liquid–liquid equilibrium data:*** Glass equilibrium cells, such those described by Silva et al.,<sup>16</sup> were used for the experiments. Vegetable oils were mixed with ethanolic solvents, in oil/solvent mass ratios of 1:1. Each component was weighted on an analytical balance (Precisa, model XT220A, Sweden), accurate to  $\pm 0.0001$  g. The mixtures were prepared inside the cell and then vigorously agitated for 15 min with a magnetic stirrer (Ika Werke, model RH–KT/C, Staufen, Germany) and temperature was controlled with a thermostatic bath (Cole Parmer, model 12101–55, Chicago, USA), accurate to  $\pm 0.01$  K. After a clear and well–defined interface was formed (approximately 12 h later), samples of both phases were collected separately using syringes. In order to determine the quantity of each component in the co–existing phases, the samples were diluted before measuring in a 1:1 (hexane:sample) mass ratio, to avoid phase separation in the syringe. Water content was determined by Karl Fisher titration, according to AOCS method Ca. 23–55.<sup>17</sup> The solvent was evaporated in an oven (Marconi, model MA 035/3, Piracicaba/SP, Brazil) at atmospheric pressure and 383.15 K for 3 h, sufficient conditions for the remaining mixture to achieve a constant mass. Having determined the amount of solvent, the quantity of oil was then found by calculating the difference.

In this work, all measurements were performed with at least three repetitions. Type A standard uncertainties<sup>18</sup> of the equilibrium data ranged from (0.02 to 0.17) % for the vegetable oils, (0.01 to 0.09) % for ethanol, and (0.03 to 0.17) % for water, where the lowest percentages were attained for the lowest compositions. Results indicated good precision and repeatability of the equilibrium data.

To test the quality of the obtained results, the procedure developed by Marcilla et al.,<sup>19</sup> and previously applied for fatty systems by Rodrigues et al.<sup>20</sup> was utilized. This procedure consisted of calculating the masses for both liquid phases and comparing their sum with the actual value for the total mass used in the experiment, thus obtaining a relative error for each experimental result for an overall mixture. According to this approach,  $i$  independent component balances can be written, with  $i$  being each component of the system, expressed as,

$$m^{\text{OC}} w_i^{\text{OC}} = m^{\text{AP}} w_i^{\text{AP}} + m^{\text{OP}} w_i^{\text{OP}} \quad (2.1)$$



where  $m^{\text{OC}}$  is the mass of the overall composition,  $m^{\text{AP}}$  and  $m^{\text{OP}}$  are the masses of the alcoholic and oil phases, respectively,  $w_i^{\text{OC}}$  is the mass fraction of component  $i$  in the overall composition, and  $w_i^{\text{AP}}$  and  $w_i^{\text{OP}}$  are the mass fractions of component  $i$  in the alcoholic and oil phases, respectively. With these  $i$  equations, it was possible to calculate the values for  $m^{\text{AP}}$  and  $m^{\text{OP}}$  from the experimental values of  $w_i^{\text{AP}}$  and  $w_i^{\text{OP}}$  using least square fitting. If  $M$  is the matrix formed by the values of  $w_i^{\text{OC}}$ ,  $B$  is the transformation matrix (formed by the values for  $w_i^{\text{AP}}$  and  $w_i^{\text{OP}}$ ), and  $P$  is the matrix formed by the mass of each phase ( $m^{\text{AP}}$  and  $m^{\text{OP}}$ ), the previous system can be written as,

$$M = B \cdot P \quad (2.2)$$

Mathematic calculations led to the expression:

$$P = (B^T B)^{-1} B^T M \quad (2.3)$$

where  $B^T$  is the transpose matrix of  $B$  and  $(B^T B)^{-1}$  is the inverse matrix of  $(B^T B)$ . Therefore, the values for  $m^{\text{AP}}$  and  $m^{\text{OP}}$  (matrix  $P$ ), which minimize the errors of the previous system are calculated. When the absolute value of the difference between the sum of  $(m^{\text{OP}} + m^{\text{AP}})$  to  $m^{\text{OC}}$  was higher than 0.5 %, the corresponding data was rejected and the experimental point was repeated.

**Thermodynamic Modeling:** The experimental data were used to adjust the NRTL binary interaction parameters. Mole fractions have traditionally been used in this model, but mass fractions provide a more convenient composition unit due to the large difference in the molar masses of the components such as vegetable oils, ethanol and water. Recently, several studies have been reported using this approach with the NRTL model.<sup>2,20–26</sup> Thus, when using mass fractions, the NRTL model for multicomponent mixtures is expressed as:

$$\ln \gamma_i^w = \left( \frac{\sum_{j=1}^C \frac{\tau_{ji} G_{ji} w_j}{\bar{M}_j}}{\sum_{j=1}^C \frac{G_{ji} w_j}{\bar{M}_j}} + \sum_{j=1}^C \left[ \frac{w_j G_{ji}}{\bar{M}_j \sum_{k=1}^C \frac{G_{kj} w_k}{\bar{M}_k}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^C \frac{\tau_{kj} G_{kj} w_k}{\bar{M}_k}}{\sum_{k=1}^C \frac{G_{kj} w_k}{\bar{M}_k}} \right) \right] \right) / \bar{M}_i \sum_{j=1}^C \left( \frac{w_j}{\bar{M}_j} \right) \quad (2.4)$$

where

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (2.5)$$

$$\frac{\Delta g_{ij}}{R} = A_{0,ij} + A_{1,ij}T \quad (2.6)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (2.7)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (2.8)$$

where,  $\gamma_i^w$  is the corresponding activity coefficient of component  $i$  expressed on the mass fraction;  $\bar{M}$  and  $w$  are the average molar mass and mass fraction, respectively, of the pseudocomponents.  $\Delta g_{ij}$  and  $\tau_{ij}$  represent the molecular energy interactions between the components  $i$  and  $j$ ,  $\alpha_{ij}$  is the non-randomness parameter of the mixture,  $T$  is the absolute temperature;  $A_{0,ij}$ ,  $A_{0,ji}$ ,  $A_{1,ij}$  and  $A_{1,ji}$  are characteristic energy parameters of the  $i$  and  $j$  interactions. Thus, in the present study there are five adjustable parameters for each pair of components. These parameters can be estimated with experimental data by using the procedure below. When the data are at the same temperature or the number of points is small and there is not enough information, the extended NRTL model reduces to the original NRTL model and hence the  $A_{1,ij}$  and  $A_{1,ji}$  terms from eq 2.6 vanish.

In this work, adjustments were made by treating the systems composed by vegetable oil + anhydrous ethanol as pseudobinary and the systems composed by vegetable oil + ethanol + water as pseudoternary. Each system was considered as composed of a single triacylglycerol having the corresponding average molar mass of vegetable oil. Estimation of interaction parameters was based on the minimization of the objective function of composition, eq 2.9, according to the procedure developed by Stragevitch and d'Avila:<sup>27</sup>

$$\text{OF}(w) = \sum_{m=1}^D \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^{K-1} \left[ \left( \frac{w_{i,n,m}^{\text{AP,exptl}} - w_{i,n,m}^{\text{AP,calcd}}}{\sigma_{w_{i,n,m}^{\text{AP}}}} \right)^2 + \left( \frac{w_{i,n,m}^{\text{OP,exptl}} - w_{i,n,m}^{\text{OP,calcd}}}{\sigma_{w_{i,n,m}^{\text{OP}}}} \right)^2 \right] \quad (2.9)$$

Where  $D$  is the total number of data groups,  $N$  is the total number of tie lines in the data group,  $K$  is the total number of pseudocomponents in the data group,  $w$  is the mass fraction, the subscripts  $i$ ,  $n$ , and  $m$  are component, tie line and group numbers, respectively, and the superscripts AP and OP stand for the alcoholic and oil phases, respectively; *exptl* and *calcd*

refer to experimental and calculated compositions. The symbols  $\sigma_{w_{i,n,m}^{AP}}$  and  $\sigma_{w_{i,n,m}^{OP}}$  represent the standard deviations observed in the compositions of the two liquid phases. The average deviations between experimental and calculated compositions were quoted according to:

$$\Delta w = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^K \left[ \left( w_{i,n}^{AP, \text{exptl}} - w_{i,n}^{AP, \text{calcd}} \right)^2 + \left( w_{i,n}^{OP, \text{exptl}} - w_{i,n}^{OP, \text{calcd}} \right)^2 \right]}{2NK}} \quad (2.10)$$

### 2.3 – Results and Discussion

Fatty acid compositions of the vegetable oils are presented in Table 2.1. From the fatty acid composition, it was possible to determine the probable triacylglycerol compositions of the vegetable oils (Table 2.2) by using the algorithm suggested by Antoniosi Filho et al.<sup>29</sup> In Table 2.2, the main triacylglycerol represents the component with the largest mass fraction in the isomer set with  $x$  carbon and  $y$  double bonds. The results shown in Tables 2.1 and 2.2 allow for calculation of the average molar masses of the canola oil, corn oil, *J. curcas* oil, and macauba oil. The values obtained were (880.4, 872.3, 872.6, and 864.7)  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectively.

**Table 2.1. Fatty Acid Compositions of the Vegetable Oils**

fatty acids	symbol	Cx:y <sup>b</sup>	<i>M</i> <sup>a</sup>	canola oil		corn oil		<i>J. curcas</i> oil		macauba oil	
			g·mol <sup>-1</sup>	100 <i>x</i>	100 <i>w</i>	100 <i>x</i>	100 <i>w</i>	100 <i>x</i>	100 <i>w</i>	100 <i>x</i>	100 <i>w</i>
dodecanoic	L	C12:0	200.32							0.04	0.03
tetradecanoic	M	C14:0	228.38	0.09	0.07			0.07	0.06	0.07	0.06
hexadecanoic	P	C16:0	256.43	5.17	4.72	13.8	12.71	14.45	13.34	22.22	20.69
<i>cis</i> -hexadec-9-enoic	Po	C16:1	254.42	0.28	0.25	0.19	0.17	0.97	0.89	4.33	4.00
heptadecanoic	Ma	C17:0	270.45					0.13	0.13	0.09	0.09
<i>cis</i> -heptadec-9-enoic	Mg	C17:1	268.43					0.05	0.05	0.12	0.12
octadecanoic	S	C18:0	284.49	2.52	2.55	2.20	2.25	6.15	6.30	2.65	2.74
<i>cis</i> -octadec-9-enoic	O	C18:1	282.47	62.25	62.56	34.45	34.96	41.00	41.68	54.85	56.27
<i>cis,cis</i> -octadeca-9,12-dienoic	Li	C18:2	280.45	20.18	20.13	47.25	47.61	36.66	37.00	14.31	14.58
<i>trans,trans</i> -octadeca-9,12-dienoic		C18:2T <sup>c</sup>	278.44			0.14	0.14				
<i>all-cis</i> -octadeca-9,12,15-trienoic	Le	C18:3	278.44	7.15	7.08	0.83	0.83	0.21	0.21	1.03	1.04
<i>all-trans</i> -octadeca-9,12,15-trienoic		C18:3T <sup>c</sup>	278.44	0.41	0.41						
icosanoic	A	C20:0	312.54	0.56	0.62	0.48	0.54	0.18	0.20	0.16	0.18
<i>cis</i> -icos-9-enoic	Ga	C20:1	310.52	0.94	1.04	0.34	0.38	0.06	0.07	0.07	0.08
docosanoic	Be	C22:0	340.59	0.23	0.28	0.16	0.19	0.02	0.03	0.05	0.06
tetracosanoic	Lg	C24:0	368.65	0.13	0.17	0.17	0.22	0.03	0.04	0.04	0.06
<i>cis</i> -tetracos-15-enoic	Ne	C24:1	366.63	0.09	0.12						
IV <sup>d</sup>				109.27		114.45		100.46		78.96	

<sup>a</sup>*M* = molar mass. <sup>b</sup>Cx:y, *x* = number of carbon and *y* = number of double bonds. <sup>c</sup> Trans isomers. <sup>d</sup> Iodine value (IV) calculated from the fatty acid composition according to the method Cd 1c-85.<sup>28</sup>

**Table 2.2. Probable Triacylglycerol Compositions of the Vegetable Oils**

main TAG <sup>b</sup>	group	<i>M</i> <sup>a</sup>	canola oil		corn oil		<i>J. curcas</i> oil		macauba oil	
		g·mol <sup>-1</sup>	100 <i>x</i>	100 <i>w</i>	100 <i>x</i>	100 <i>w</i>	100 <i>x</i>	100 <i>w</i>	100 <i>x</i>	100 <i>w</i>
PPP	48:0 <sup>c</sup>	807.33							0.98	0.91
PPoP	48:1	805.32							0.62	0.57
PPS	50:0	835.39								
POP	50:1	833.37	0.53	0.50	1.92	1.83	2.46	2.35	7.85	7.56
PPoO	50:2	831.35							5.06	4.86
PLiP	50:2	831.35			2.69	2.56	2.51	2.39		
PPoLi	50:3	829.34							1.24	1.19
POS	52:1	861.42	0.51	0.50	0.63	0.62	2.21	2.19	2.00	1.99
POO	52:2	859.41	6.42	6.27	6.04	5.95	9.39	9.25	21.20	21.09
POLi	52:3	857.39	4.45	4.33	14.38	14.13	13.60	13.36	14.62	14.49
PoOLi	52:4	855.38							4.17	4.13
PLeO	52:4	855.38	2.39	2.32						
PLiLi	52:4	855.38			10.26	10.06	6.71	6.58		
PLeLi	52:5	853.36	0.61	0.59	0.48	0.47				
PoLiLi	52:5	853.36							0.61	0.60
SOS	54:1	889.48					0.57	0.59		
SOO	54:2	887.46	3.30	3.33	1.18	1.20	3.87	3.93	2.75	2.82
OOO	54:3	885.45	27.02	27.17	6.55	6.65	13.32	13.52	19.25	19.73
OOLi	54:4	883.43	25.33	25.43	18.63	18.88	22.34	22.60	14.19	14.50
OLiLi	54:5	881.41			23.77	24.03	17.63	17.81	4.63	4.72
OOLe	54:5	881.41	17.19	17.21						
OLiLe	54:6	879.40	6.79	6.78					0.83	0.84
LiLiLi	54:6	879.40			11.57	11.66	5.39	5.43		
LiLiLe	54:7	877.38			0.57	0.57				
OLeLe	54:7	877.38	2.06	2.05						
OOA	56:2	915.51	0.81	0.84						
OOGa	56:3	913.50	1.61	1.67						
OLiA	56:3	913.50			0.64	0.67				
OLiGa	56:4	911.48	0.98	1.01	0.69	0.72				

<sup>a</sup>*M* = molar mass. <sup>b</sup> Groups with a total TAG composition lower than 0.5 % were ignored. <sup>c</sup>*x*:*y*, *x* = number of carbons ;*y*= number of double bonds.

The vegetable oils were treated in this work as pseudocompounds with the previously presented average molar masses. Tables 2.3 and 2.4 present the overall experimental composition and the phase compositions in the alcoholic and oil phases for the pseudobinary and pseudoternary systems, respectively. All compositions are presented as mass fractions.

**Table 2.3. Liquid–Liquid Equilibrium Data for the Pseudobinary Systems Containing Vegetable Oil (x) + Anhydrous Ethanol (5) at Different Temperatures**

$T/K$	oil (x) <sup>a</sup>	overall composition		ethanol–rich phase		oil–rich phase	
		100 $w_x$	100 $w_5$	100 $w_x$	100 $w_5$	100 $w_x$	100 $w_5$
298.15	canola (1)	49.91	50.09	5.59	94.41	87.48	12.52
303.15		49.91	50.09	5.72	94.28	85.18	14.82
308.15		49.91	50.09	6.85	93.15	83.05	16.95
313.15		49.91	50.09	7.85	92.15	81.20	18.80
318.15		49.91	50.09	8.95	91.05	78.47	21.53
323.15		49.91	50.09	10.00	90.00	74.56	25.44
328.15		49.91	50.09	12.53	87.47	71.36	28.64
333.15		49.91	50.09	15.94	84.06	67.66	32.34
298.15	corn (2)	49.83	50.17	5.98	94.02	85.28	14.72
303.15		49.83	50.17	7.86	92.14	82.32	17.68
308.15		49.83	50.17	9.06	90.94	80.29	19.71
313.15		49.83	50.17	11.12	88.88	78.13	21.87
318.15		49.83	50.17	12.49	87.51	75.04	24.96
323.15		49.83	50.17	14.93	85.07	71.95	28.05
328.15		49.83	50.17	16.37	83.63	66.97	33.03
333.15		49.83	50.17	17.99	82.01	63.31	36.69
298.15	<i>Jatropha curcas</i> (3)	50.00	50.00	6.88	93.12	84.92	15.08
303.15		50.00	50.00	7.76	92.24	83.72	16.28
308.15		50.00	50.00	8.56	91.44	81.69	18.31
313.15		50.00	50.00	9.82	90.18	79.20	20.80
318.15		50.00	50.00	10.85	89.15	77.49	22.51
323.15		50.00	50.00	11.69	88.31	75.75	24.25
328.15		50.00	50.00	13.18	86.82	72.84	27.16
333.15		50.00	50.00	14.13	85.87	69.13	30.87
298.15	macauba (4)	50.00	50.00	6.10	93.90	85.60	14.40
303.15		50.00	50.00	6.99	93.01	83.89	16.11
308.15		50.00	50.00	7.95	92.05	82.19	17.81
313.15		50.00	50.00	9.18	90.82	80.11	19.89
318.15		50.00	50.00	9.83	90.17	78.62	21.38
323.15		50.00	50.00	11.56	88.44	75.62	24.38
328.15		50.00	50.00	13.20	86.80	71.82	28.18
333.15		50.00	50.00	16.97	83.03	68.00	32.00

<sup>a</sup>x = reference number of the oil used.

**Table 2.4. Liquid–Liquid Equilibrium Data for the Pseudoternary Systems Containing Vegetable Oil (x) + Anhydrous Ethanol (5) + Water (6) at Different Temperatures**

$T/K$	oil (x)	overall composition			ethanol-rich phase			oil-rich phase		
		100 $w_x$	100 $w_5$	100 $w_6$	100 $w_x$	100 $w_5$	100 $w_6$	100 $w_x$	100 $w_5$	100 $w_6$
298.15	canola (1)	49.95	47.07	2.98	1.56	91.50	6.94	92.52	7.23	0.25
303.15		49.97	47.06	2.98	1.60	91.91	6.49	91.48	8.27	0.25
308.15		49.96	47.06	2.98	1.90	91.62	6.48	90.30	9.41	0.30
313.15		49.97	47.05	2.98	2.09	91.17	6.74	89.36	10.30	0.33
318.15		49.97	47.06	2.98	2.55	90.72	6.72	88.41	11.18	0.41
323.15		49.97	47.06	2.97	2.78	90.97	6.25	87.17	12.39	0.43
328.15		49.96	47.05	2.99	3.35	90.27	6.37	86.31	13.22	0.47
333.15		49.97	47.08	2.95	3.65	89.82	6.52	85.15	14.28	0.57
298.15	corn (2)	49.96	47.08	2.96	2.10	91.52	6.38	91.42	8.30	0.28
303.15		49.96	47.06	2.98	2.49	91.48	6.03	90.08	9.61	0.31
308.15		49.97	47.06	2.97	2.76	91.13	6.11	88.92	10.71	0.37
313.15		49.88	47.16	2.96	3.20	90.12	6.68	87.80	11.82	0.39
318.15		49.86	47.18	2.97	3.46	90.22	6.31	87.21	12.56	0.23
323.15		49.98	47.09	2.94	4.01	89.75	6.24	85.43	14.02	0.54
328.15		49.96	47.07	2.97	4.43	89.42	6.15	84.42	14.98	0.60
333.15		49.97	47.07	2.96	4.74	88.87	6.39	83.45	15.90	0.66
298.15	<i>Jatropha curcas</i> (3)	49.96	47.06	2.97	2.01	91.12	6.16	91.66	8.06	0.27
303.15		49.97	47.07	2.96	2.08	91.87	6.04	90.67	9.04	0.29
308.15		49.97	47.07	2.96	2.47	91.41	6.12	89.16	10.51	0.33
313.15		49.97	47.08	2.96	2.77	90.41	6.81	88.66	10.86	0.49
318.15		49.97	47.06	2.97	3.23	89.94	6.83	88.15	11.40	0.44
323.15		49.97	47.09	2.94	3.37	90.40	6.23	86.64	12.88	0.48
328.15		49.98	47.07	2.95	3.88	90.03	6.10	85.38	14.09	0.53
333.15		49.97	47.09	2.94	4.46	89.44	6.11	83.89	15.49	0.62
298.15	macauba (4)	49.95	47.09	2.96	1.47	92.36	6.16	91.87	7.90	0.24
303.15		49.96	47.06	2.98	1.88	91.78	6.34	90.93	8.80	0.26
308.15		49.97	47.09	2.94	2.03	91.52	6.45	90.14	9.57	0.30
313.15		49.96	47.10	2.94	2.30	90.54	7.15	89.30	10.28	0.42
318.15		49.96	47.05	2.98	2.69	90.56	6.75	88.14	11.43	0.43
323.15		49.97	47.07	2.97	2.97	90.61	6.42	87.06	12.50	0.45
328.15		49.96	47.06	2.97	3.38	90.22	6.40	86.29	13.22	0.49
333.15		49.96	47.07	2.96	4.03	89.89	6.09	84.84	14.52	0.65

<sup>a</sup>x = reference number of the oil used.

The adjusted parameters of the NRTL model as functions of absolute temperature for each system are presented in Table 2.5. Deviations between experimental and calculated compositions in both phases were quoted according to eq 2.10 and are shown in Table 2.6.

According to the results, the NRTL model accurately described the phase compositions of the investigated systems, with deviations between calculated and experimental results no higher than 0.64 %. Figures 2.1 to 2.4 show the experimental and calculated compositions using the NRTL model for pseudobinary and pseudoternary systems. The liquid–liquid equilibrium diagrams were plotted in rectangular coordinates where solvent was considered as a single component.

**Table 2.5. Temperature–Dependent NRTL Parameters**

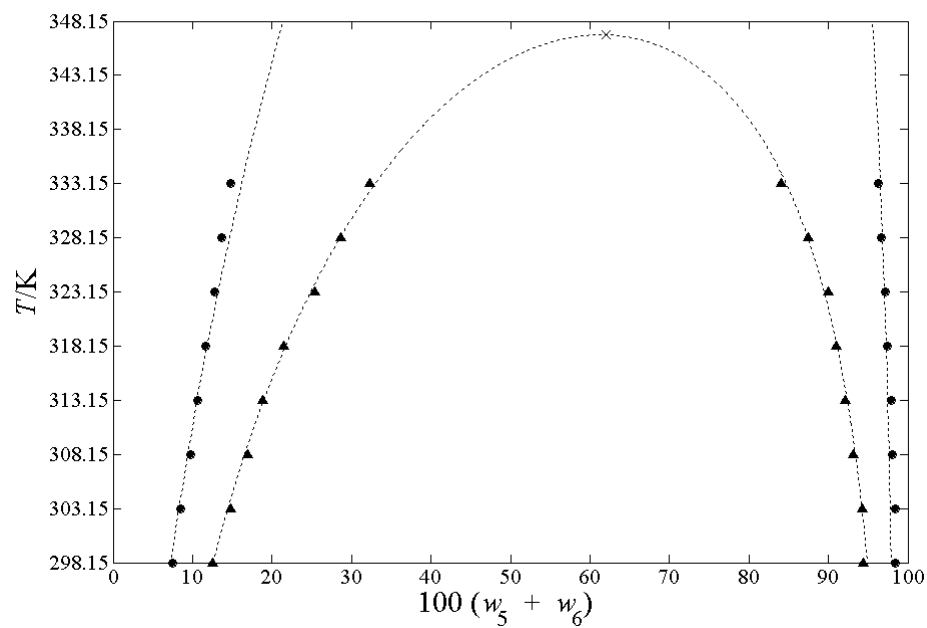
pair $ij^a$	$A_{0,ij}/K$	$A_{0,ji}/K$	$A_{1,ij}$	$A_{1,ji}$	$\alpha_{ij}$
15	3346.5	–1168.5	–12.577	10.402	0.3008
16	6357.4	–1208.2	–10.758	11.228	0.3105
25	2995.7	–1639.7	–12.277	12.914	0.2424
26	4279.2	–1560.4	–15.154	13.812	0.2003
35	2666.1	–1735.2	–11.350	13.553	0.2260
36	4749.2	–1843.6	–15.320	12.105	0.3309
45	2776.7	–1049.4	–11.288	10.744	0.2531
46	9652.1	–1499.2	–26.687	10.921	0.4529
56	–53.737	–1153.4	0.205	1.006	0.2001

<sup>a</sup> Refined canola oil (1), refined corn oil (2), semiprocessed *Jatropha curcas* oil (3), semiprocessed macauba (*Acrocomia aculeata*) pulp oil (4), anhydrous ethanol (5), and water (6).

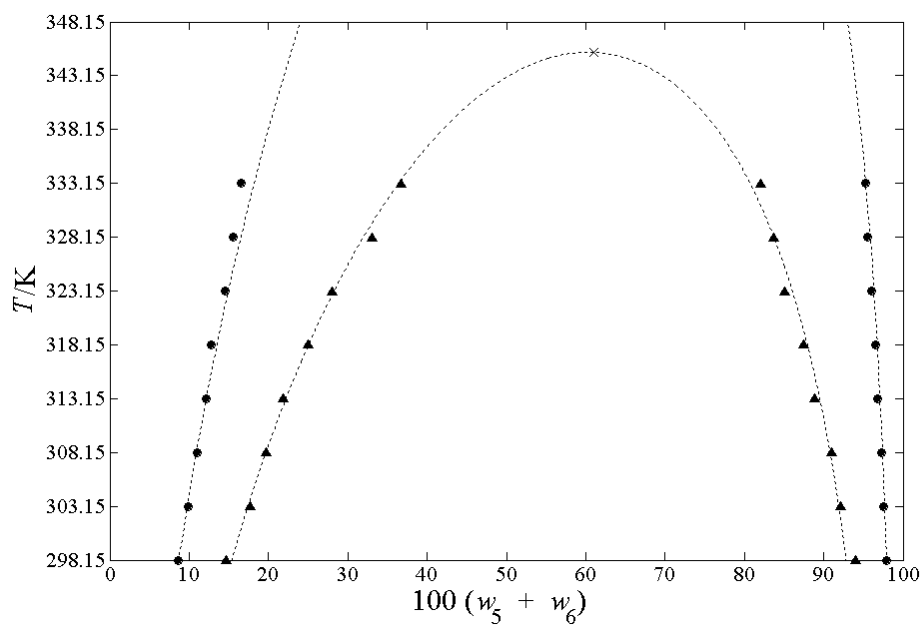
**Table 2.6. Mean Deviations in Phase Compositions for Systems Composed of Vegetable Oils, Ethanol, and Water, from (298.15 to 333.15) K**

systems	100 $\Delta_w$
refined canola oil (1) + anhydrous ethanol (5)	0.37
refined canola oil (1) + anhydrous ethanol (5) + water (6) (6.00 % in mass of water in anhydrous ethanol)	0.39
refined corn oil (2) + anhydrous ethanol (5)	0.64
refined corn oil (2) + anhydrous ethanol (5) + water (6) (6.00 % in mass of water in anhydrous ethanol)	0.36
semiprocessed <i>Jatropha curcas</i> oil (3) + anhydrous ethanol (5)	0.33
semiprocessed <i>Jatropha curcas</i> oil (3) + anhydrous ethanol (5) + water (6) (6.00 % in mass of water in anhydrous ethanol)	0.27
semiprocessed macauba oil (4) + anhydrous ethanol (5)	0.42
semiprocessed macauba oil (4) + anhydrous ethanol (5) + water (6) (6.00 % in mass of water in anhydrous ethanol)	0.31
Average Overall Deviation	0.39

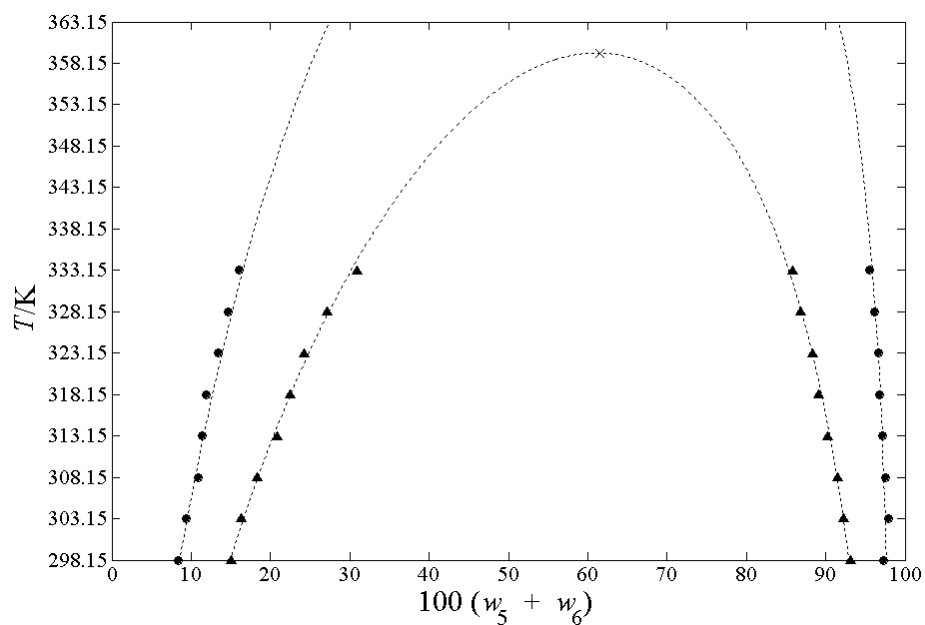




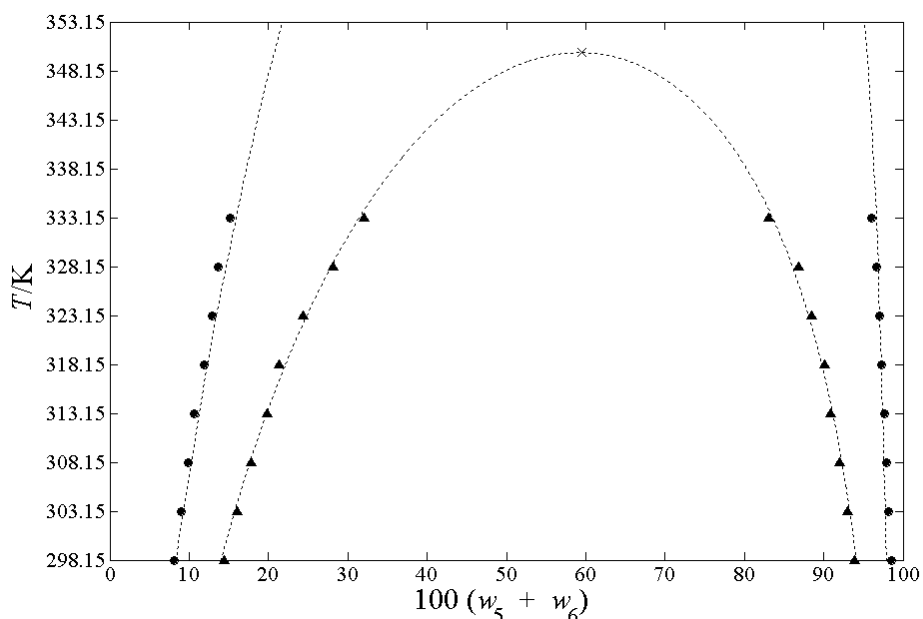
**Figure 2.1.** Liquid–liquid equilibrium for systems composed of refined canola oil (1) + ethanol (5) + water (6): ▲, experimental phase compositions ( $100 w_{6s} = 0.00$ ); ●, experimental phase compositions ( $100 w_{6s} = 6.00 \pm 0.02$ ); ----, NRTL; ×, calculated critical solution temperature.



**Figure 2.2.** Liquid–liquid equilibrium for systems composed of refined corn oil (2) + ethanol (5) + water (6):  $\blacktriangle$ , experimental phase compositions ( $100 w_{6s} = 0.00$ );  $\bullet$ , experimental phase compositions ( $100 w_{6s} = 6.00 \pm 0.02$ ); ----, NRTL;  $\times$ , calculated critical solution temperature.



**Figure 2.3.** Liquid–liquid equilibrium for systems composed of semiprocessed *Jatropha curcas* oil (3) + ethanol (5) + water (6):  $\blacktriangle$ , experimental phase compositions ( $100 w_{6s} = 0.00$ );  $\bullet$ , experimental phase compositions ( $100 w_{6s} = 6.00 \pm 0.02$ ); ----, NRTL;  $\times$ , calculated critical solution temperature.



**Figure 2.4.** Liquid–liquid equilibrium for systems composed of semiprocessed macauba oil (4) + ethanol (5) + water (6): ▲, experimental phase compositions ( $100 w_{6s} = 0.00$ ); ●, experimental phase compositions ( $100 w_{6s} = 6.00 \pm 0.02$ ); ----, NRTL; ×, calculated critical solution temperature.

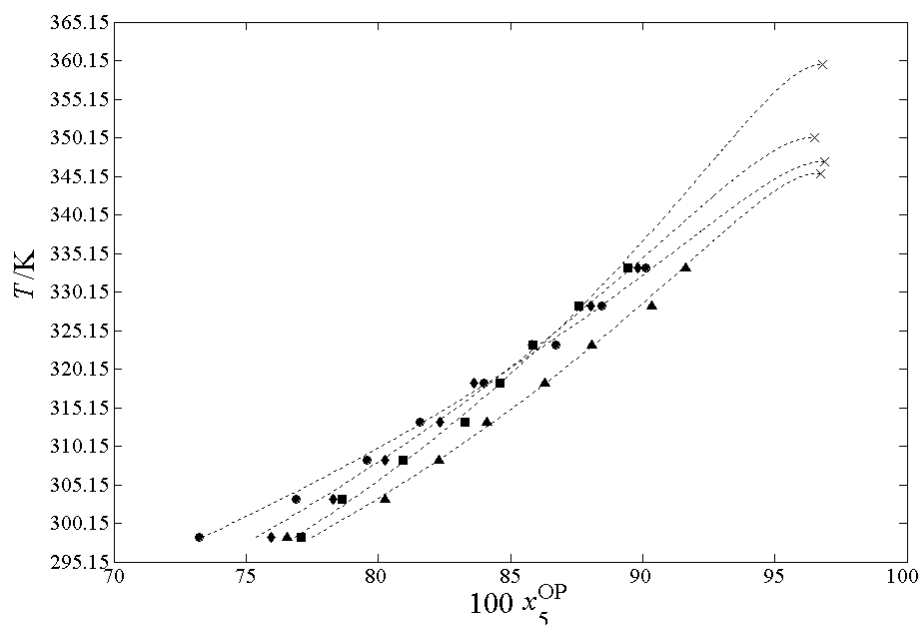
Comparing the systems with temperatures ranging from (298.15 to 333.15) K in Figures 2.1 to 2.4, it can be observed that in all oils the solubility of anhydrous ethanol with vegetable oil and vegetable oil with anhydrous ethanol increase with increasing temperature, i.e., the miscibility of the two compounds is enhanced as temperature rises. As indicated by these results, despite the dissimilarity in polarity and size of the components, an increase in the mutual solubility of vegetable oil and aqueous ethanol was also observed with temperature escalation. According to Swern,<sup>30</sup> triacylglycerol has a low mutual solubility with water which decreases with the increase in chain length and decrease in temperature. This behavior is relevant for the refining of edible oils since the addition of water in the solvent increases the solvent selectivity and consequently reduces the loss of neutral oil in solvent extraction.<sup>25</sup>

For the pseudobinary systems, flash calculations<sup>27,31</sup> using the parameters presented in the Table 2.5 were carried out at higher temperatures in order to determine the critical solution temperature. The results indicate that for these systems, the mutual solubility of vegetables

oils and anhydrous ethanol increases steadily until the critical temperature is reached. As can be seen in Figures 2.1 to 2.4, complete miscibility was attained at 347.0 K, 345.4 K, 359.4 K, and 350.0 K, for systems composed of canola oil + anhydrous ethanol, corn oil + anhydrous ethanol, *J. curcas* oil + anhydrous ethanol, and macauba oil + anhydrous ethanol, respectively.

Considering that the goal of this work was to apply the NRTL model and compare it to the experimental data shown in Tables 2.3 and 2.4, for the pseudoternary system, the flash calculations were also used to quote the critical solution temperature. However, the results show overestimated values at least 50 K greater than the temperature range studied. Therefore, the results of mutual solubility for each pseudoternary system were expanded until nearing the critical solution temperature reached by the pseudobinary systems, as can be verified in Figures 2.1 to 2.4.

In the transesterification process a molar ratio of 6:1 (ethanol to vegetable oil) is frequently used. Due to higher average molar mass differences between ethanol and the vegetable oil, this molar ratio represents an ethanol molar fraction composition equal to 85.71 % and is close to that of the oil phase. Thus, the reaction rate greatly depends on the solubility of ethanol in the vegetable oil phase. In Figure 2.5, it is possible to verify the effect of temperature ( $T$ ) on the ethanol molar fraction in the oil phase ( $x_5^{OP}$ ). As it can be observed that, for molar ratio of 6:1 (ethanol to vegetable oil), the temperature for completely solubility of ethanol in the vegetable oil was attained at 321.7 K, 316.6 K, 321.6 K, and 322.1 K for canola oil, corn oil, *J. curcas* oil, and macauba oil, respectively. These temperatures were checked by liquid–liquid flash calculations. Moreover, it was verified that the solubility of ethanol in the oil phase increased with the enhancement of the temperature and the solubility of corn oil in anhydrous ethanol was higher than other oils at equal conditions. This difference may be due to different fatty acid chains found in the analyzed vegetable oils. In general, solubility of fatty derivatives in organic solvents increases with the reduction in carbon chain length and enhancement in number of double bonds.<sup>30</sup> In Table 2.1, it was verified that the fatty acids contained in corn oil, *J. curcas* oil and macauba oil have shorter chains, however, corn oil shows higher iodine value (IV), i.e., the oil contains a greater number of double bonds, which corresponds to higher polarity, increasing mutual solubility of the system.



**Figure 2.5.** Effect of temperature ( $T$ ) on the ethanol molar fraction in the oil phase ( $x_5^{\text{OP}}$ ):  
 ●, refined canola oil ( $100 w_{6s} = 0.00$ ); ▲, refined corn oil ( $100 w_{6s} = 0.00$ ); ■, semiprocessed *Jatropha curcas* oil ( $100 w_{6s} = 0.00$ ); ◆, semiprocessed macauba oil ( $100 w_{6s} = 0.00$ ); ----, NRTL; ×, calculated critical solution temperatures.

## 2.4. Conclusions

Due to the limited mutual solubility of oil and ethanol in upstream steps during biodiesel production, knowledge on phase behavior for systems containing solvents is essential to optimize the reaction process, as well as the thermodynamic modeling to simulate the behavior. Mutual solubility of the reaction system depended on the oil type and was sensitive to temperature changes.

The estimated parameters of the NRTL model are representative and accurately described the phase behavior in comparison with the experimental data. Moreover, with the help of these parameters it is possible to model and simulate, with good accuracy, reactional systems of interest in the production of ethanol-based biodiesel and liquid-liquid extractors for vegetable oil deacidification.

## Acknowledgements

The authors thank Paradigma Óleos Vegetais Ltda (Jaboticatubas/MG, Brazil) and Ms. Camila Martins Garcia (IQM/UNICAMP) for kindly supplying the crude macauba (*Acrocomia aculeata*) and *Jatropha curcas* oils, respectively.

## 2.5. Literature Cited

- (1) Baroutian, S.; Aroua, M. K.; Raman, A. A. A.; Sulaiman, N. M. N. Densities of Ethyl Esters Produced from Different Vegetable Oils. *J. Chem. Eng. Data***2008**, *53*, 2222–2225.
- (2) Rodrigues, C. E. C.; Filipini, A.; Meirelles, A. J. A. Phase Equilibrium for Systems Composed by High Unsaturated Vegetable Oils + Linoleic Acid + Ethanol + Water at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data***2006**, *51*, 15–21.
- (3) Encinar, J. M.; González, J. F.; Rodríguez-Reinares, A. Ethanolysis of Used Frying Oil. Biodiesel Preparation and Characterization. *Fuel Process. Technol.***2007**, *88*, 513–522.
- (4) Negi, D. S.; Sobotka, F.; Kimmel, T.; Wozny, G.; Schomacker, R. Liquid–Liquid Phase Equilibrium in Glycerol–Methanol–Methyl Oleate and Glycerol–Monoolein–Methyl Oleate Ternary Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.***2006**, *45*, 3693–3696.
- (5) Ma, F.; Hanna, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.***1999**, *70*, 1–15.
- (6) Tang, Z.; Du, Z.; Min, E.; Gao, L.; Jiang, T.; Han, B. Phase Equilibria of Methanol–Triolein System at Elevated Temperature and Pressure. *Fluid Phase Equilib.***2006**, *239*, 8–11.
- (7) Dasari, M.A.; Goff, M. J.; Suppes, G. J. Noncatalytic Alcoholysis Kinetics of Soybean Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2003**, *80*, 189–192.
- (8) Kaparathi, R.; Chari, K. S. Solubilities of Vegetable Oils in Aqueous Ethanol and Ethanol–Hexane Mixtures. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1959**, *36*, 77–80.
- (9) Rao, R. K.; Arnold, L. K. Alcoholic Extraction of Vegetable Oils. III. Solubilities of Babassu, Coconut, Olive, Palm, Rapessed, and Sunflower Seed Oils in Aqueous Ethanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.***1956a**, *33*, 389–391.

- (10) Rao, R. K.; Arnold, L. K. Alcoholic Extraction of Vegetable Oils. II. Solubilities of Corn, Linseed, and Tung Oils in Aqueous Ethanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1956b**, 33, 82–84.
- (11) Rao, R. K.; Krishna, M. G.; Zaheer, S. H.; Arnold, L. K. Alcoholic Extraction of Vegetable Oils. I. Solubilities of Cottonseed, Peanut, Sesame, and Soybean Oils in Aqueous Ethanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1955**, 32, 420–423.
- (12) Magne, F. C.; Skau, E. L. Phase Equilibrium Data Pertaining to the Extraction of Cottonseed Oil with Ethanol and 2-Propanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1953**, 30, 288–291.
- (13) AOCS. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*, 3rd ed., vols. 1–2.; AOCS Press: Champaign 1988.
- (14) Hartman, L.; Lago, R. C. A. Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl Esters from Lipids. *Lab Pract* **1973**, 22, 475–476.
- (15) IUPAC *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives*; 6th ed., Part 1 (sections I and II), Pergamon Press: New York, C. Paquot (Ed), 1979.
- (16) Silva, L. H. M.; Coimbra, J. S.; Meirelles, A. J. A. Equilibrium Phase Behavior of Poly (Ethylene Glycol) + Potassium Phosphate + Water Two Phase Systems at Various pH and Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, 42, 398–401.
- (17) AOCS. *Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society*, 3rd ed., vol.1; A.O.C.S. Press: Champaign 1993.
- (18) Taylor, B. N.; Kuyatt, C. E. *Guidelines for the Evaluation and Expression of Uncertainty in NIST Measurement Results*; NIST Technical Note 1297, 1994.
- (19) Marcilla, A.; Ruiz, F.; García, A. N. Liquid–Liquid–Solid Equilibria of the Quaternary System Water–Ethanol–Acetone–Sodium Chloride at 25 °C. *Fluid Phase Equilib.* **1995**, 112, 273–289.
- (20) Rodrigues, C. E. C.; Reipert, E. C. D.; Souza, A. F.; Pessôa Filho, P. A.; Meirelles, A. J. A. Equilibrium Data for Systems Composed by Cottonseed Oil + Commercial Linoleic Acid + Ethanol + Water + Tocopherols at 298.2K. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, 238, 193–203.



- (21) Lanza, M.; Borges Neto, W.; Batista, E.; Poppi, R. J.; Meirelles, A. J. A. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Reactional Systems of Ethanolysis at 298.3 K. *J. Chem. Eng. Data***2008**, *53*, 5–15.
- (22) Rodrigues, C. E. C.; Peixoto, E. C. D.; Meirelles, A. J. A. Phase Equilibrium for Systems Composed by Refined Soybean Oil + Commercial Linoleic Acid + Ethanol + Water, at 323.2 K. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, *261*, 122–128.
- (23) Gonçalves, C. B.; Meirelles, A. J. A. Liquid–Liquid Equilibrium Data for the System Palm Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 318.2K. *Fluid Phase Equilib.***2004**, *221*, 139–150.
- (24) Rodrigues, C. E. C.; Pessôa Filho, P. A.; Meirelles, A. J. A. Phase Equilibrium for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water +  $\gamma$ -Oryzanol + Tocols. *Fluid Phase Equilib.***2004**, *216*, 271–283.
- (25) Gonçalves, C. B.; Batista, E.; Meirelles, A. J. A. Liquid–Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15K. *J. Chem. Eng. Data***2002**, *47*, 416–420.
- (26) Batista, E.; Monnerat, S.; Kato, K.; Stragevitch, L.; Meirelles, A. J. A. Liquid–liquid Equilibrium for Systems of Canola Oil, Oleic Acid and Short–chain Alcohols. *J. Chem. Eng. Data***1999**, *44*, 1360–1364.
- (27) Stragevitch, L.; d’Ávila, S. G. Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid–Liquid Equilibrium Data. *Braz. J. Chem. Eng.* **1997**, *14*, 41–52.
- (28) AOCS. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists’ Society*, 5th ed.; AOCS Press: Champaign, 1998.
- (29) Antoniosi Filho, N. R.; Mendes, O. L.; Lanças, F. M. Computer Prediction of Triacylglycerol Composition of Vegetable Oils by HRGC. *Chromatographia* **1995**, *40*, 557–562.
- (30) Swern, D. *Bailey’s Industrial Oil and Fat Products*; Mattil, K.F.; Norris, F.A.; Stirton, A.J. Eds.; Wiley: New York, 1964.

(31) Null, H. R. *Phase Equilibrium in Process Design*. Wiley–Interscience, New York, **1970**.

The authors wish to acknowledge FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, 05/53095–2), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), and CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) for their financial support.

## **CAPÍTULO 3**

### ***Capítulo 3 – Influência da Temperatura sobre o Equilíbrio Líquido–Líquido de Sistemas Compostos por Óleo da Polpa de Macaúba (*Acrocomia aculeata*) + Ácido Oléico + Etanol***

César A. S. da Silva; Guilherme Sanaiotti; Luis A. Follegatti–Romero; Marcelo Lanza;  
Antonio J. A. Meirelles; Eduardo A. C. Batista<sup>†</sup>

---

<sup>†</sup>Trabalho Publicado no 6º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2009, Montes Claros-MG, Brasil, 2009. p. 1900-1912.



## Resumo

O objetivo deste trabalho foi determinar dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários de interesse na produção de ésteres etílicos (biodiesel). Os sistemas são compostos por óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata*) + ácido oléico + etanol, sendo tais sistemas envolvidos na reação de pré-esterificação catalisada por ácido sulfúrico. O conhecimento da solubilidade mútua destes reagentes é necessário para o adequado projeto deste processo químico de produção. Os resultados mostraram que a solubilidade mútua aumenta com a temperatura e com a concentração de ácido graxo livre presente no sistema. Os dados experimentais foram correlacionados usando o modelo NRTL para o cálculo dos coeficientes de atividade dos compostos, obtendo-se um desvio global médio entre os dados experimentais e calculados menor que 0,33 %, mostrando a boa qualidade e aplicabilidade do modelo NRTL.

### 3.1. Introdução

No final do século XIX, como alternativa de combustível, Rudolf Diesel apresentou um motor abastecido com óleo de amendoim mais eficiente que os motores a vapor usados na época. Entretanto, o uso direto de óleos vegetais como combustíveis para motores é problemático devido a sua alta viscosidade, maior densidade e baixa volatilidade em relação ao óleo diesel derivado de petróleo. Dentre as várias abordagens que têm sido consideradas para contornar esses problemas, a reação de transesterificação tem sido a mais usada.

A transesterificação (também chamada de alcoólise) é a reação de um triacilglicerol (óleo ou gordura) com álcool formando ésteres e glicerol, como subproduto. O biodiesel pode então ser definido como sendo um mono-alquil éster de ácidos graxos obtido através da transesterificação, no qual ocorre a transformação de triacilgliceróis em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos.<sup>1</sup> Entre os alcoóis, o mais utilizado é o metanol, entretanto, o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de etanol, oriundo de fonte renovável e este é um fator que estimula estudos de seu uso em substituição ao metanol.<sup>2</sup> Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser catalisada por ácidos, bases ou enzimas. A reação ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino do que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior

rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos.<sup>1,3</sup>

A disponibilidade das fontes agrícolas para a produção de biodiesel varia de acordo com o clima e as condições das regiões de produção, enquanto que a produção de óleo vegetal por hectare plantado é função da produtividade e do conteúdo de óleo de cada espécie. Entre as espécies produtoras de óleo existentes no Brasil, a macaúba (*Acromonia aculeata*) poderá num futuro próximo ser uma importante espécie usada para a produção de biodiesel. Perfeitamente adaptada às condições de clima e solo e identificada em quase todas as regiões do território brasileiro, a macaúba nativa e cultivada uma só vez, pode produzir por mais de 90 anos. Trabalhos realizados na região de Esmeraldas – MG pelo CETEC–MG nos anos 80 apontaram para estimativas de produção de óleo, com 4 a 5 anos pós-plantio, entre 1500 e 5000 kg/ha para simulações que compreendem plantios de 100 a 216 palmeiras por hectare, respectivamente.<sup>4</sup> A macaúba produz dois tipos de óleos: óleo da polpa usado para combustíveis (biodiesel) e fábricas de sabão e óleo da amêndoa utilizado na indústria de cosméticos e para alimentação humana. Contudo, deve-se destacar que o óleo da polpa da macaúba apresenta um elevado índice de acidez devido ao seu teor de umidade e ao fato da colheita dos frutos ser feita manualmente, o que contribui para o aumento do índice de acidez no óleo devido à processos fermentativos.<sup>5</sup> Dessa forma, o óleo da polpa de macaúba não pode ser usado diretamente como matéria-prima na transesterificação uma vez que os ácidos graxos livres reagiriam com o catalisador básico produzindo sabões, o que dificultaria a posterior separação do biodiesel no processo.<sup>6</sup>

Uma forma de reduzir o conteúdo de ácidos graxos livres no óleo é a reação de pré-esterificação, que corresponde a esterificação entre um álcool e o ácido graxo livre na presença de um catalisador ácido. Ácido sulfúrico é o catalisador mais efetivo usado, contudo, novos catalisadores ácidos têm sido reportados para esse processo.<sup>7,8</sup> Na pré-esterificação, o sistema reacional é composto por ácido graxo livre, álcool, triacilglicerol e um catalisador ácido. Na reação de pré-esterificação, o álcool e o ácido graxo livre são miscíveis, mas o álcool e o triacilglicerol são parcialmente miscíveis, assim, a determinação da solubilidade mútua desses componentes é de extrema importância para o sucesso da referida reação.

Neste sentido, o objetivo geral deste trabalho foi determinar experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários formados por óleo da polpa de macaúba (*Acronomia aculeata*) + ácido oléico + etanol, a temperaturas de (25,0, 30,0 e 35,0) °C. O efeito do catalisador ácido no equilíbrio não foi estudado em razão da sua baixa concentração na mistura. A correlação dos dados de equilíbrio foi realizada empregando-se o modelo termodinâmico NRTL para o cálculo dos coeficientes de atividade, com estimativa de parâmetros binários de interação.

## **3.2 Materiais e Métodos**

### **3.2.1. Reagentes**

O solvente utilizado neste trabalho foi o etanol anidro p.a. (Merck, Alemanha), com pureza de 99,9 %. Óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata*) foi gentilmente cedido pela Paradigma Óleos Vegetais Ltda (Jaboticatubas/MG, Brazil). Cromatografia gasosa foi usada para determinar a composição em ácidos graxos do ácido oléico comercial da Merck (Alemanha) e do óleo de polpa de macaúba, de acordo com a metodologia oficial (1–62) da AOCS.<sup>9</sup>

### **3.2.2. Equipamentos e Procedimento.**

*Determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido:* Para o sistema contendo óleo vegetal + ácido oléico + etanol, foram utilizadas as células de equilíbrio sugeridas por Silva et al.<sup>10</sup> A composição global da mistura foi previamente determinada, sendo cada componente pesado em balança analítica (Precisa, modelo XT 220A, Suécia), precisão de  $\pm 0.0001$  g, e colocados em contato na célula de equilíbrio. A quantidade a ser alimentada de cada componente foi calculada com o objetivo de garantir que a mistura esteja localizada na região bifásica e, de preferência que o volume das fases seja praticamente igual, a fim de que a interface esteja próxima à metade da célula, facilitando a retirada das amostras sem perturbações apreciáveis ao equilíbrio. A mistura foi agitada vigorosamente por pelo menos 20 minutos com um agitador magnético (Ika Werke, model RH-KT/C, Staufen, Alemanha), e temperatura controlada por um banho termostático (Cole Parmer, modelo 12101–55, Chicago, EUA), precisão de  $\pm 0.1$  K. Após este tempo, deixou-se em repouso para se obter a separação completa das fases. Após a separação e o estabelecimento do

equilíbrio, com um tempo de espera de 16 horas, as amostras das duas fases foram colhidas usando seringas. A concentração em ácidos graxos foi determinada por titulação de acordo com o método oficial 2201 da IUPAC,<sup>11</sup> usando um titulador automático (Metrohm, modelo Titrand 808, Herisan, Suíça). O solvente foi evaporado em uma estufa de circulação forçada (Marconi, modelo MA 035/3, Piracicaba/SP, Brasil), a pressão atmosférica e a temperatura de 105 °C, por no mínimo 3 h, condições suficientes para que a mistura alcançasse uma massa constante. A concentração em triacilglicerol foi então determinada por diferença. Neste trabalho, todas as medidas foram feitas em triplicata.

*Cálculo dos Desvios no Balanço de Massa das Fases:* O procedimento desenvolvido por Marcilla et al.,<sup>12</sup> e adaptado para sistemas graxos por Rodrigues et al.<sup>13</sup> foi utilizado para testar a validade dos resultados dos experimentos de equilíbrio. O mesmo consistiu em calcular as massas das duas fases líquidas e comparar a sua soma ao valor real da massa total utilizada no experimento, fornecendo um desvio relativo para cada ponto de mistura global. De acordo com este cálculo,  $i$  balanços de componente independente podem ser escritos, com  $i$  sendo cada componente do sistema:

$$M_{OC} w_{iOC} = M_{FO} w_{iFO} + M_{FS} w_{iFS} \quad (3.1)$$

onde:  $M_{OC}$  representa a massa da mistura global;  $M_{FO}$  e  $M_{FS}$  representam as massas das fases oleosa e solvente, respectivamente;  $w_{iOC}$  representa a fração mássica do componente  $i$  na mistura global;  $w_{iFO}$  e  $w_{iFS}$  representam as frações mássicas do componente  $i$  nas fases oleosa e solvente, respectivamente. Com estas  $i$  equações é possível calcular os valores de  $M_{FO}$  e  $M_{FS}$  por um ajuste de mínimos quadrados, a partir das composições experimentais das fases ( $w_{iFO}$  e  $w_{iFS}$ ) e das massas adicionadas nas células: se  $M$  é a matriz formada pelos valores de  $M_{OC} \cdot w_{iOC}$ ,  $B$  é a matriz transformada (formada pelos valores de  $w_{iFO}$  e  $w_{iFS}$ ), e  $P$  é a matriz formada pelas massas de cada fase ( $M_{FO}$  e  $M_{FS}$ ), os sistemas prévios podem ser escritos como:

$$M = B \cdot P \quad (3.2)$$

A equação anterior pode ser reescrita como,

$$P = (B^T B)^{-1} B^T M \quad (3.3)$$



Onde  $B^T$  é a matriz transposta de  $B$  e  $(B^T B)^{-1}$  é a matriz inversa de  $B^T B$ . Neste sentido, os valores de  $M_{FO}$  e  $M_{FS}$  (matriz  $P$ ), os quais minimizam os erros dos sistemas prévios, podem ser calculados. A massa total calculada ( $M_{FO} + M_{FS}$ ) pôde então ser comparada a  $M_{OC}$  para estimar um desvio relativo de balanço de massa global, calculado como:

$$\delta\% = 100 \frac{|M_{OC} - (M_{FO} + M_{FS})|}{M_{OC}} \quad (3.4)$$

Ainda, os desvios relativos de balanço de massa para cada componente puderam ser calculados por:

$$\delta_i\% = 100 \frac{|M_{OC} \cdot w_{iOC} - (M_{FO} \cdot w_{iFO} + M_{FS} \cdot w_{iFS})|}{M_{OC} \cdot w_{iOC}} \quad (3.5)$$

*Modelagem Termodinâmica:* O modelo NRTL foi usado para correlacionar as composições obtidas nas fases líquidas em equilíbrio. O ajuste foi feito tratando o sistema composto pelo óleo de polpa de macaúba (1) + ácido oléico (2) + etanol (3) como um pseudo-ternário. Sendo tal sistema considerado como sendo composto por um triacilglicerol tendo a massa molar média do óleo da polpa de macaúba, um ácido graxo representativo com a massa molar do ácido oléico e o etanol. Fração molar tem sido usada tradicionalmente no modelo NRTL, no entanto, a fração mássica é uma unidade mais conveniente para se expressar a composição devido à larga diferença na massa molar entre o óleo vegetal, o ácido oléico e o etanol. No caso do uso de fração mássica, o modelo NRTL para uma mistura de multicomponentes é expresso como:

$$\ln \gamma_i^w = \left( \frac{\sum_{j=1}^C \frac{\tau_{ji} G_{ji} w_j}{\bar{M}_j}}{\sum_{j=1}^C \frac{G_{ji} w_j}{\bar{M}_j}} + \sum_{j=1}^C \left[ \frac{w_j G_{ji}}{\bar{M}_j \sum_{k=1}^n \frac{G_{kj} w_k}{\bar{M}_k}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^C \frac{\tau_{kj} G_{kj} w_k}{\bar{M}_k}}{\sum_{k=1}^C \frac{G_{kj} w_k}{\bar{M}_k}} \right) \right] \right) / \left( \bar{M}_i \sum_{j=1}^C \left( \frac{w_j}{\bar{M}_j} \right) \right) \quad (3.6)$$

onde

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (3.7)$$

$$\tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{T} \quad (3.8)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (3.9)$$

Onde,  $\gamma_i^w$  é o coeficiente de atividade do componente  $i$  expresso em fração molar;  $\overline{M}$  e  $w$  são as massas molar média e a fração mássica, dos pseudo-componentes, respectivamente;  $A_{ij}$  e  $\tau_{ij}$  representam as interações de energia molecular entre o componente  $i$  e  $j$ ;  $\alpha_{ij}$  é o parâmetro de não randoneidade da mistura, e  $T$  é a temperatura absoluta. Os parâmetros de interação do modelo NRTL podem também serem ajustados como função da temperatura absoluta e parâmetros de interação de energia característica (com subscritos 0 e 1), como definido nas equações:

$$A_{ij} = A_{0,ij} + A_{1,ij}T \quad (3.10)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{0ij} + \alpha_{1ij}T \quad (3.11)$$

A estimativa dos parâmetros de interação foi baseada na minimização da função objetivo da composição, seguindo um procedimento desenvolvido por Stragevitch e d'Avila:<sup>14</sup>

$$OF(w) = \sum_{m=1}^D \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^{K-1} \left[ \left( \frac{w_{i,n,m}^{AP,exptl} - w_{i,n,m}^{AP,calcd}}{\sigma_{w_{i,n,m}^{AP}}} \right)^2 + \left( \frac{w_{i,n,m}^{OP,exptl} - w_{i,n,m}^{OP,calcd}}{\sigma_{w_{i,n,m}^{OP}}} \right)^2 \right] \quad (3.12)$$

onde  $D$  é o número total de dados de grupos;  $N$  é o número total de tie-lines;  $K$  é o número total de pseudo-componentes nos dados de grupos;  $w$  é a fração mássica; os subscritos  $i$ ,  $n$ , e  $m$  são os números de componentes, tie-lines e de grupos, respectivamente; os subscritos AP e OP correspondem a fase alcoólica e oleosa, respectivamente; exptl e calcd referem as composições experimental e calculada.  $\sigma_{w_{i,n,m}^{AP}}$  e  $\sigma_{w_{i,n,m}^{OP}}$  são os desvios padrões observados nas composições das duas fases líquidas. Os desvios médios entre as composições experimentais e calculadas foram determinados de acordo com a equação abaixo:

$$\Delta w = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^K \left[ \left( w_{i,n}^{AP,exptl} - w_{i,n}^{AP,calcd} \right)^2 + \left( w_{i,n}^{OP,exptl} - w_{i,n}^{OP,calcd} \right)^2 \right]}{2NK}} \quad (3.13)$$

### 3.3. Resultados e Discussão

A composição dos ácidos graxos presentes no ácido oléico comercial e no óleo da polpa de macaúba estão presentes na Tabela 3.1. Desta composição em ácidos graxos foi possível determinar a provável composição em triacilgliceróis presente no óleo da polpa de

macaúba (Tabela 3.2) usando o método computacional desenvolvido por Antoniosi Filho et al.<sup>15</sup> Os resultados presentes nas tabelas 3.1 e 3.2 permitiu-nos calcular a massa molar média do ácido oléico e do óleo de polpa de macaúba, sendo os valores obtidos de (276,4 e 864,7) g·mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

**Tabela 3.1. Composição em Ácidos Graxos Presentes no Óleo da Polpa de Macaúba (*Acrocomia aculeata*) e no Ácido Oléico Comercial.**

Ácido Graxo	Símbolo	Cx:y <sup>a</sup>	<i>Massa Molar</i>	Óleo da Polpa de Macaúba		Ácido Oléico	
			g·mol <sup>-1</sup>	100 x	100 w	100 x	100 w
Cáprico	C	C10:0	172,26			0,37	0,23
Láurico	L	C12:0	200,32	0,04	0,03	3,22	2,33
Mirístico	M	C14:0	228,38	0,07	0,06	0,89	0,73
Palmítico	P	C16:0	256,43	22,22	20,69	7,00	6,48
Palmitoléico	Po	C16:1	254,42	4,33	4,00	0,07	0,06
Margárico	Ma	C17:0	270,45	0,09	0,09	0,04	0,04
Margaroléico	Mg	C17:1	268,43	0,12	0,12	0,04	0,04
Esteárico	S	C18:0	284,49	2,65	2,74	2,21	2,27
Oléico	O	C18:1	282,47	54,85	56,27	71,05	72,45
Elaídico		C18:1T				0,91	0,93
Linoléico	Li	C18:2	280,45	14,31	14,58	12,83	12,99
Linoelaidico		C18:2T <sup>b</sup>				0,65	0,65
Linoléico	Le	C18:3	278,44	1,03	1,04	0,11	0,11
Translinoléico		C18:3T <sup>b</sup>				0,10	0,10
Araquídico	A	C20:0	312,54	0,16	0,18	0,13	0,15
Gadoléico	Ga	C20:1	310,52	0,07	0,08	0,30	0,34
Behênico	Be	C22:0	340,59	0,05	0,06	0,04	0,05
Lignocérico	Lg	C24:0	368,65	0,04	0,06	0,04	0,05

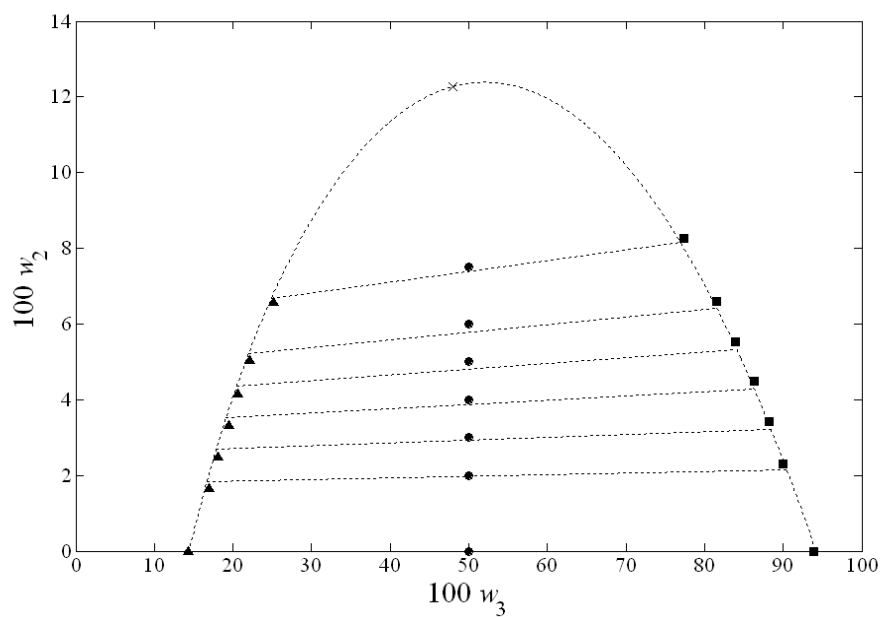
<sup>a</sup>Cx:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações; <sup>b</sup> Isômeros trans.

**Tabela 3.2. Provável Composição em Triacilgliceróis do Óleo da Polpa de Macaúba (*Acrocomia aculeata*).**

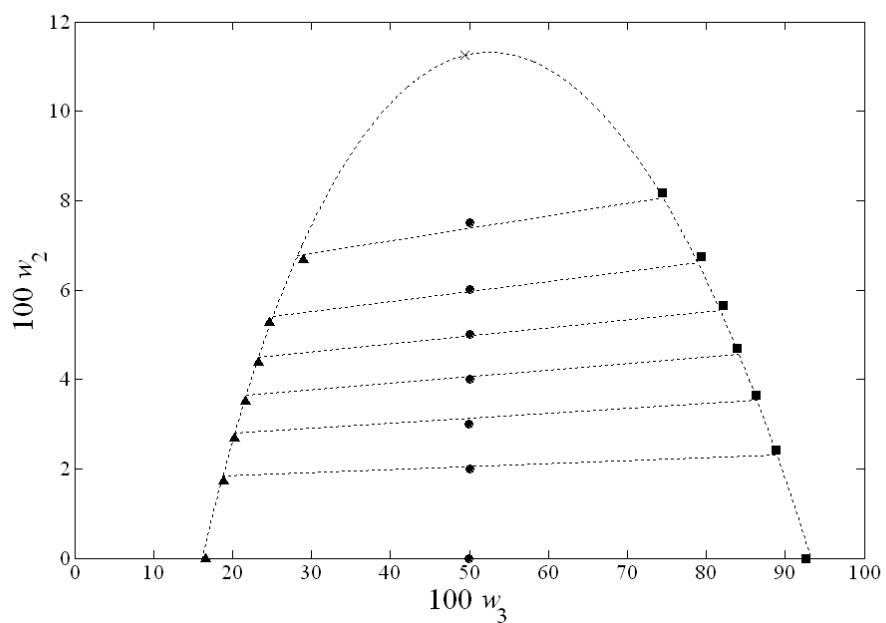
triacilglicerol <sup>a</sup>	Grupo	<i>Massa Molar</i>	<i>Óleo da Polpa de Macaúba</i>	
		$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	100 <i>x</i>	100 <i>w</i>
PPP	48:0 <sup>b</sup>	807,33	0,98	0,91
PPoP	48:1	805,32	0,62	0,57
POP	50:1	833,37	7,85	7,56
PPoO	50:2	831,35	5,06	4,86
PPoLi	50:3	829,34	1,24	1,19
POS	52:1	861,42	2,00	1,99
POO	52:2	859,41	21,2	21,09
POLi	52:3	857,39	14,62	14,49
PoOLi	52:4	855,38	4,17	4,13
PoLiLi	52:5	853,36	0,61	0,60
SOO	54:2	887,46	2,75	2,82
OOO	54:3	885,45	19,25	19,73
OOLi	54:4	883,43	14,19	14,50
OLiLi	54:5	881,41	4,63	4,72
OLiLe	54:6	879,40	0,83	0,84

<sup>a</sup> Grupos com uma composição menor que 0,5 % foram ignorados. <sup>b</sup> *x*:*y*, *x* = número de carbonos (excetos carbonos ligados ao glicerol); *y* = número de duplas ligações.

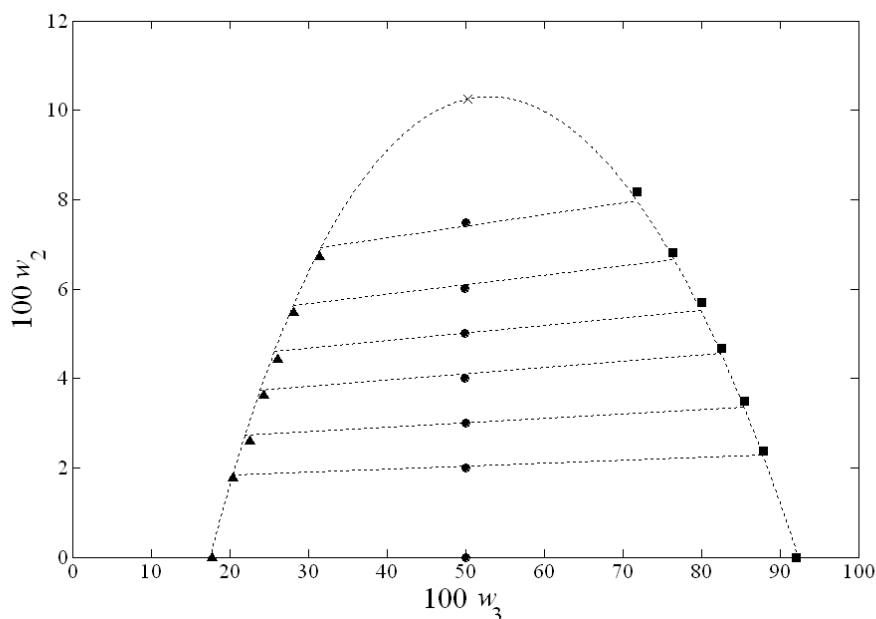
As figuras 3.1 a 3.3 mostram os pontos experimentais e as *tie-lines* (linhas de amarração) calculadas para os sistemas estudados. Os diagramas de equilíbrio líquido-líquido estão representados em coordenadas retangulares. Pôde-se observar nas figuras 3.1 a 3.3 um aumento da solubilidade do óleo da polpa de macaúba em etanol com o aumento da fração mássica de ácido oléico no sistema.



**Figura 3.1.** Diagrama de equilíbrio líquido-líquido de sistemas compostos por óleo de macaúba (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) a 25 °C: ●, ponto de mistura; ■, fase alcoólica; ▲, fase oleosa; ×, *plait point* (ponto crítico);---, NRTL.



**Figura 3.2.** Diagrama de equilíbrio líquido-líquido de sistemas compostos por óleo de macaúba (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) a 30 °C: ●, ponto de mistura; ■, fase alcoólica; ▲, fase oleosa; ×, *plait point* (ponto crítico);---, NRTL.



**Figura 3.3.** Diagrama de equilíbrio líquido-líquido de sistemas compostos por óleo de macaúba (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) a 35 °C: ●, ponto de mistura; ■, fase alcoólica; ▲, fase oleosa; ×, *plait point* (ponto crítico);---, NRTL.

Os resultados experimentais foram também avaliados por meio dos desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio de acordo com o procedimento desenvolvido por Marcilla et al.<sup>12</sup> Os desvios no balanço de massa para os componentes variaram de (0,01 a 0,13) % para o óleo de polpa de macaúba, (0,01 a 0,04) % para o ácido oléico e (0,01 a 0,14) % para o etanol.

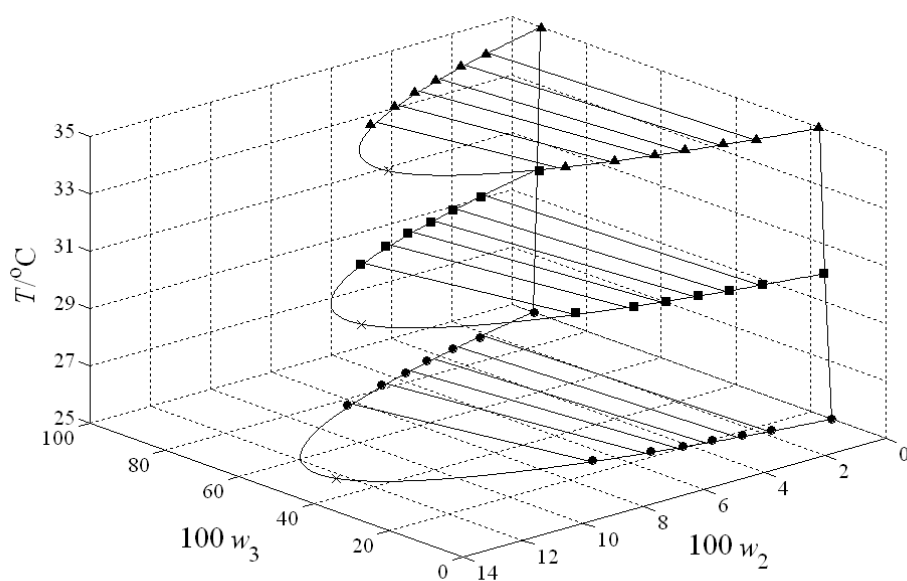
A Tabela 3.3 apresenta os parâmetros ajustados do modelo NRTL para os sistemas estudados. Os desvios entre os dados experimentais e calculados em ambas as fases foram calculadas de acordo com a equação 3.13. Para os sistemas ternários compostos por óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata*) + ácido oléico + etanol a 25,0 °C, 30,0 °C e 35,0 °C os desvios globais foram de 0,28 %, 0,33 % e 0,29 %, respectivamente. Como pôde ser verificado nas figuras 3.1 a 3.3 e nos desvios calculados, o modelo NRTL descreveu satisfatoriamente os dados de equilíbrio líquido-líquido.

**Tabela 3.3. Parâmetros NRTL estimados em função da temperatura.**

$Par\ ij^a$	$A_{0ij}$ (K)	$A_{0ji}$ (K)	$A_{1ij}$	$A_{1ji}$	$a_{0ij}$	$a_{1ij}$
12	-9124.10	80.37	28.0150	-1.1345	0.6505	-0.0018
13	-1023.50	2260.80	5.2326	-2.9097	-0.4832	0.0034
23	2419.80	13879.00	-8.6576	-48.4980	0.3344	0.0004

<sup>a</sup> Óleo da Polpa de Macaúba (*Acrocomia aculeata*) (1), Ácido Oléico (2), Etanol (3).

Na figura 3.4 os três diagramas de equilíbrio líquido-líquido foram empilhados como pode ser observado, sendo o eixo vertical correspondente à temperatura, com o propósito de observar o efeito dessa sobre as fases. De acordo com o exposto, existe um decréscimo no tamanho da região de duas fases com o aumento da temperatura. Dessa forma, o aumento da temperatura do sistema favorece a reação de pré-esterificação uma vez que contribui para o aumento da miscibilidade do óleo no etanol.



**Figura 3.4.** Sistemas compostos por óleo de macaúba (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) a diferentes temperaturas: ●, 25 °C; ■, 30 °C; ▲, 35 °C; ×, *plait point* (ponto crítico);—, NRTL.



### 3.4. Conclusão

Dados de equilíbrio líquido-líquido compostos por óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata*) + ácido oléico + etanol foram determinados experimentalmente nas temperaturas de (25,0, 30,0 e 35,0) °C. De acordo com os resultados, o aumento da temperatura e da fração mássica de ácido oléico presente no sistema favoreceram o aumento da miscibilidade dos componentes presentes na reação de pré-esterificação. Os dados foram correlacionados pelo modelo NRTL, e os parâmetros estimados foram representativos, uma vez que a descrição do equilíbrio exibiu desvios entre os valores calculados e os experimentais menores que 0,33 %. Tais parâmetros ajustados podem ser usados na estimativa de diferentes composições de fases, sendo tais dados essenciais para o controle operacional da reação de pré-esterificação.

### 3.5. Referências Bibliográficas

- (1) Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. *Química Nova* **2005**, 28, 19–23.
- (2) Lima, J. R. O.; Silva, R. B.; Silva, C. C. M.; Santos, L. S. S.; Santos Jr., J. R.; Moura, E.M.; Moura, C. V. R. Biodiesel de Babaçu (*Orbignya sp.*) Obtido por via Etanólica. *Química Nova* **2007**, 30, 600–603.
- (3) Encinar, J.M.; Gonzalez, J.F.; Rodrigues-Reinares, A. Ethanolysis Of Used Frying Oil. Biodiesel Preparation and Characterization. *Fuel Processing Technology* **2007**, 88, 513–522.
- (4) Martins, H; Teixeira, L.C.; Oliveira, A.M. *Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: relatório técnico final*. Belo Horizonte: CETEC, v.2, 1983.
- (5) Santos, K. T.; Drummond, A. A.; Martins, M. A.; Carneiro, A. C. O.; Coimbra, J. S. R. *Estudo da Transesterificação do Óleo Bruto da Polpa de Macaúba usando Etanol e Metanol*. In 5º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Lavras-MG, 7–11 de Julho de 2008.
- (6) Liu, Y.; Lu, H.; Liu, C.; Liang, B. Solubility Measurement for the Reaction Systems in Pre-Esterification of High Acid Value *Jatropha curcas* L. Oil. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, 54, 1421–1425.

- (7) Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin, J. G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 5353–5363.
- (8) Serio, M. D.; Tesser, R.; Lu, P.; Santacesaria, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 207–217.
- (9) AOCS. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*, 3rd ed., vols. 1–2.; AOCS Press: Champaign 1988.
- (10) Silva, L. H. M., Coimbra, J. S. R., Meirelles, A. J. A. Equilibrium Phase Behavior of Poly(ethylene glycol) + Potassium Phosphate + Water Two Phase Systems at Various pH and Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, *42*, 398–401.
- (11) IUPAC *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives*; 6th ed., Part 1 (sections I and II), Pergamon Press: New York, C. Paquot (Ed), 1979.
- (12) Marcilla, A.; Ruiz, F.; García, A. N. Liquid–Liquid–Solid Equilibria of the Quaternary System Water–Ethanol–Acetone–Sodium Chloride at 25 °C. *Fluid Phase Equilib.* **1995**, *112*, 273–289.
- (13) Rodrigues, C. E. C.; Reipert, E. C. D.; Souza, A. F.; Pessôa Filho, P. A.; Meirelles, A. J. A. Equilibrium Data for Systems Composed by Cottonseed Oil + Commercial Linoleic Acid + Ethanol + Water + Tocopherols at 298.2K. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, *238*, 193–203.
- (14) Stragevitch, L.; d'Ávila, S. G. Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid–Liquid Equilibrium Data. *Braz. J. Chem. Eng.* **1997**, *14*, 41–52.
- (15) Antoniosi Filho, N. R.; Mendes, O. L.; Lanças, F. M. Computer Prediction of Triacylglycerol Composition of Vegetable Oils by HRGC. *Chromatographia* **1995**, *40*, 557–562.

## **CAPÍTULO 4**

### ***Capítulo 4 –Liquid–Liquid Equilibrium for Systems Composed of Macauba (*Acrocomia aculeata*) Pulp Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15 K***

César A. S. da Silva; Guilherme Sanaïotti; Luis A. Follegatti–Romero; Marcelo Lanza;  
Antonio J. A. Meirelles; Eduardo A. C. Batista<sup>‡</sup>

---

<sup>‡</sup> Trabalho Publicado no VIII IBEROAMERICAN CONFERENCE ON PHASE EQUILIBRIA AND FLUID PROPERTIES FOR PROCESS DESIGN – EQUIFASE 2009, Algarve – Praia da Rocha, Portugal, 2009.



## Abstract

This work reports experimental liquid–liquid equilibrium data for systems containing macauba (*Acrocomia aculeata*) pulp oil + oleic acid + ethanol + water at 298.15 K with different water contents in the aqueous ethanol. According to the results, the addition of water in the alcoholic solvent caused a considerable increase in its selectivity and reduced the oil mass fraction in the alcoholic phase. The experimental data were correlated using the NRTL model, where the macauba oil was considered as a pseudocomponent, composed by a unique equivalent triacylglycerol. The NRTL correlation presented average deviations between the experimental and calculated data lower than 0.43 %, showing the good descriptive quality of the model.

## 4.1. Introduction

Macauba (*Acrocomia aculeata*) is a palm distributed in the American continent, which is adapted to different environments, including drier semiarid and cooler subtropical systems. This palm is highly productive and its fruits can generate more than 5000 kg of oil per hectare.<sup>1</sup> Moreover, from macauba pulp it was extracted a yellowy red oil that can be purified to produce cooking oil.

The removal of free fatty acids, also known as deacidification, is the most important operation in vegetable oil refining, once the effect of the neutral oil losses in this procedure is significant on the process costs. Vegetable oils are commonly deacidified by conventional processes, chemical or physical, however, these processes present several disadvantages, as example the high losses of neutral oil, large production of soapstock and high energy consumption.<sup>2</sup> Alternatively, vegetable oils can be deacidified by liquid–liquid extraction. In this method, the difference in polarity between the triacylglycerols in an appropriate solvent<sup>3</sup> causes the formation of two phases and permits the removal of free fatty acids. Besides, the liquid–liquid extraction can be performed under milder conditions (temperatures close to room temperature and atmospheric pressure) when compared to traditional methods, these advantages avoid the formation of waste products and reduce the losses of neutral oil.<sup>4</sup>

The aim of this work was investigated the liquid–liquid equilibrium for systems containing macauba (*Acrocomia aculeata*) pulp oil, artificially acidified with commercial

oleic acid, and a solvent (ethanol with different contents of water) at 298.15 K. The experimental data were correlated with the NRTL model, with estimation of binary interaction parameters.

## 4.2. Experimental

### 4.2.1. Materials

Crude macauba (*Acrocomia aculeata*) pulp oil was kindly supplied by Paradigma Óleos Vegetais Ltda (Jaboticatubas/MG, Brazil). The fatty acid composition of the macauba oil and commercial oleic acid from Merck (Germany) was determined by gas chromatography. The fatty acid composition of the macauba oil consists of palmitic acid ( $w = 0.207$ ), palmitoleic acid ( $w = 0.040$ ), stearic acid ( $w = 0.027$ ), oleic acid ( $w = 0.563$ ), linoleic acid ( $w = 0.146$ ), linolenic acid ( $w = 0.010$ ), and traces of other acids. For oleic acid, the fatty acid composition presents lauric acid ( $w = 0.023$ ), palmitic acid ( $w = 0.065$ ), stearic acid ( $w = 0.023$ ), oleic acid ( $w = 0.725$ ), linoleic acid ( $w = 0.130$ ), and traces of other acids. From this fatty acid composition, it was possible to determine the probable triacylglycerol composition and estimated the average molar mass of the vegetable oil by using the algorithm suggested by Antoniosi Filho et al.<sup>5</sup> The average molar masses of the macauba oil and the oleic acid were (864.7 and 276.4)  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectively.

The solvents used were: anhydrous ethanol from Merck (Germany), with purity greater than 99.9 %; an alcoholic solution ( $w_{4s}$ ) with a mass fraction of  $(6.00 \pm 0.02)$  % and  $(12.00 \pm 0.02)$  % (mass of water in anhydrous ethanol), prepared by the addition of deionized water (Milli-Q, Millipore) to the anhydrous ethanol.

### 4.2.2. Procedure

Glass equilibrium cells such those described by Silva et al.<sup>6</sup> were used for the experiments. Each component was weighted on an analytical balance (Precisa, model XT220A, Sweden), accurate to  $\pm 0.0001$  g. The mixtures were prepared inside the cell and then vigorously agitated for 15 min with a magnetic stirrer (Ika Werke, model RH-KT/C, Staufen, Germany), and temperature was controlled by a thermostatic bath (Cole Parmer, model 12101-55, Chicago, USA), accurate to  $\pm 0.01$  K. After a clear and well-defined interface was formed (approximately 12 h later), samples of both phases were collected

using syringes. The top and bottom phases were withdrawn separately. The mass fraction of free fatty acids were determined by titration according to official method 2201 of IUPAC,<sup>7</sup> using an automatic titrator (Metrohm, model Titrando 808, Herisan, Switzerland). Water content was determined by Karl Fisher titration, according to AOCS method Ca. 23–55.<sup>8</sup> The solvent was evaporated in an oven (Marconi, model MA 035/3, Piracicaba/SP, Brazil) at atmospheric pressure and 383.15 K for 3 h, sufficient conditions for the remaining mixture to achieve a constant mass. The triacylglycerol mass fraction was then found by calculating the difference. In this work, all measurements were performed at least in triplicate.

*Thermodynamic Modeling:* The experimental data were used to adjust the NRTL binary interaction parameters. Mole fractions have traditionally been used in this model, but mass fractions provide a more convenient composition unit due to the large difference in the molar masses of the components. Rodrigues et al.<sup>4</sup> show the activity coefficient equations, expressed in mass fractions, according to the NRTL model. The adjustments were made by treating the systems composed by macauba oil (1) + oleic acid (2) + anhydrous ethanol (3) as a pseudoternary one and the systems composed by macauba oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3) + water (4) as pseudoquaternary ones. Each system was considered as composed by a single triacylglycerol having the corresponding macauba oil average molar mass, a representative fatty acid with the molar mass of the oleic acid, ethanol, and water. The estimation of interaction parameters was based on the minimization of the objective function of composition, following the procedure developed by Stragevitch and d’Avila:<sup>9</sup>

$$\text{OF}(w) = \sum_{m=1}^D \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^{K-1} \left[ \left( \frac{w_{i,n,m}^{\text{AP,exptl}} - w_{i,n,m}^{\text{AP,calcd}}}{\sigma_{w_{i,n,m}}^{\text{AP}}} \right)^2 + \left( \frac{w_{i,n,m}^{\text{OP,exptl}} - w_{i,n,m}^{\text{OP,calcd}}}{\sigma_{w_{i,n,m}}^{\text{OP}}} \right)^2 \right] \quad (4.1)$$

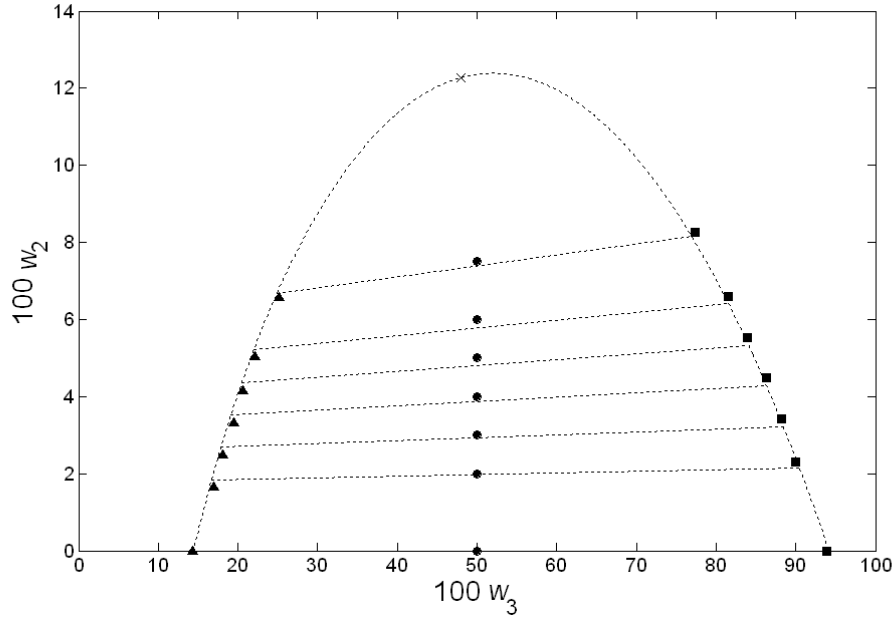
where  $D$  is the total number of data groups,  $N$  is the total number of tie lines,  $K$  is the total number of pseudo-components in the data group,  $w$  is the mass fraction, the subscripts  $i$ ,  $n$ , and  $m$  are component, tie line and group number, respectively, and the superscripts AP and OP stand for the alcoholic and oil phases, respectively; *exptl* and *calcd* refer to experimental and calculated compositions.  $\sigma_{w_{i,n,m}}^{\text{AP}}$  and  $\sigma_{w_{i,n,m}}^{\text{OP}}$  are the standard deviations

observed in the compositions of the two liquid phases. The average deviations between experimental and calculated compositions were quoted according to:

$$\Delta w = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^K \left[ \left( w_{i,n}^{\text{AP,exptl}} - w_{i,n}^{\text{AP,calcd}} \right)^2 + \left( w_{i,n}^{\text{OP,exptl}} - w_{i,n}^{\text{OP,calcd}} \right)^2 \right]}{2NK}} \quad (4.2)$$

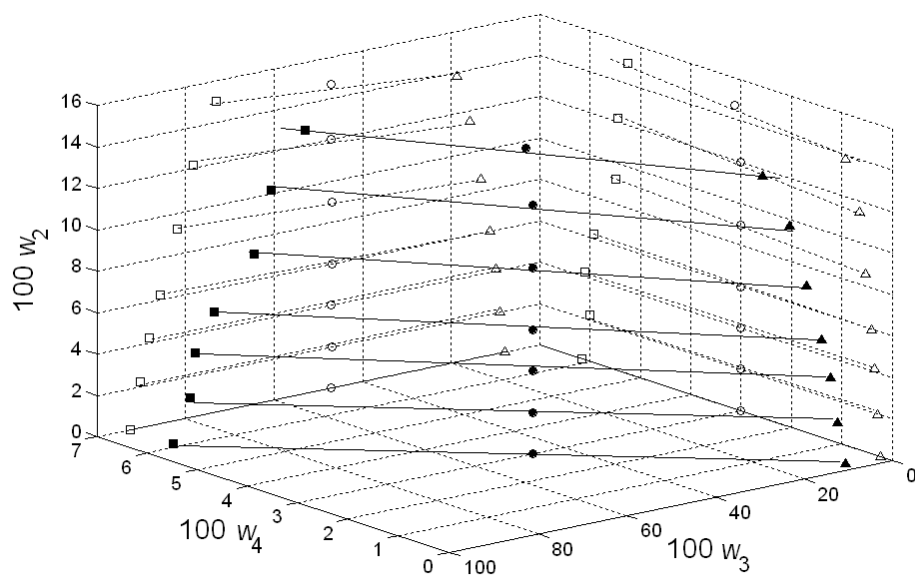
### 4.3. Results and discussion

Figures 4.1, 4.2, and 4.3 show the experimental points and calculated tie lines for the systems studied. The liquid–liquid equilibrium diagrams were plotted in rectangular coordinates.

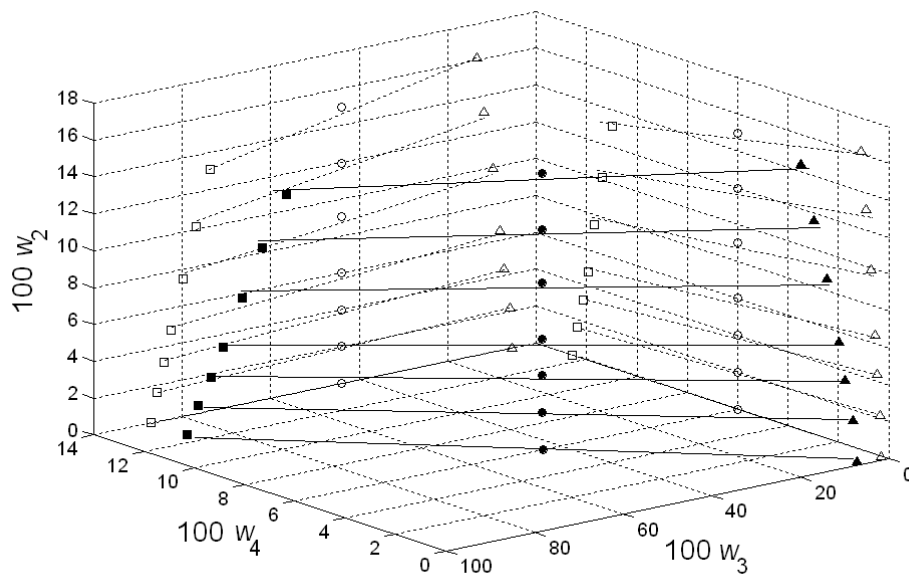


**Figure 4.1.** System of macauba oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3) at  $(298.15 \pm 0.01)$  K: ●, overall composition; ■, alcoholic phase; ▲, oil phase; ×, plait point; ---, NRTL.





**Figure 4.2.** System of macauba oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3) + water (4) at (298.15  $\pm$  0.01) K, 100  $w_{4s}$  = 6.00: ●, overall composition; ■, alcoholic phase; ▲, oil phase; —, NRTL.



**Figure 4.3.** System of macauba oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3) + water (4) at (298.15  $\pm$  0.01) K, 100  $w_{4s}$  = 12.00: ●, overall composition; ■, alcoholic phase; ▲, oil phase; —, NRTL.

Table 4.1 presents the adjusted parameters of the NRTL model for the systems. The deviations between experimental and calculated compositions in both phases were calculated according to eq 2 and are shown in Table 4.2. As can be verified in Figures 4.1–4.3, the NRTL model satisfactorily described the liquid–liquid equilibrium. The results were evaluated by deviations in the global mass balance of the phases in equilibrium according to the procedure developed by Marcilla et al.<sup>10</sup> The deviations in the global mass balance for all investigated systems varied in the range from 0.08 % to 0.28 %.

Figure 4.4 shows the partition coefficient of macauba oil ( $k_1$ ) and oleic acid ( $k_2$ ) as a function of acidity level in the oil ( $w_2^{\text{oil}}$ ). The distribution coefficient was calculated according to eq 4.3:

$$k_i = \frac{w_i^{AP}}{w_i^{OP}} \quad (4.3)$$

where  $k_i$  is the distribution coefficient of fatty compound  $i$ ;  $w$  is the mass fraction, and the superscripts  $OP$  and  $AP$  stand for oil and alcoholic phases, respectively. According to the results, it can be observed that the addition of water reduces the solvent capacity of extracting free fatty acids. However, the loss of oil in the alcoholic phase is largely

suppressed by the water content in the solvent. The results presented in Figure 4.4 show that NRTL model fails in the description of the distribution coefficient of oleic acid ( $k_2$ ) for the experimental points with  $w_{4s} = 0.00$ . For this system, the mass fraction of oleic acid in the phases is very low and any fluctuations in the calculation of this component by NRTL cause high deviations between experimental and calculated distribution coefficient.

**Table 4.1. NRTL Parameters at (298.15 ± 0.1) K.**

<i>Pair ij</i> <sup>a</sup>	NRTL		
	$A_{ij}/K$	$A_{ji}/K$	$\text{Alfa}_{ij}$
12	-771.43	-257.88	0.12
13	536.60	1393.27	0.52
14	-241.63	3361.39	0.17
23	-161.46	-580.68	0.45
24	2713.84	3000.31	0.10
34	38.66	167.24	0.13

<sup>a</sup> Macauba oil (1), oleic acid (2), anhydrous ethanol (3), and water (4).

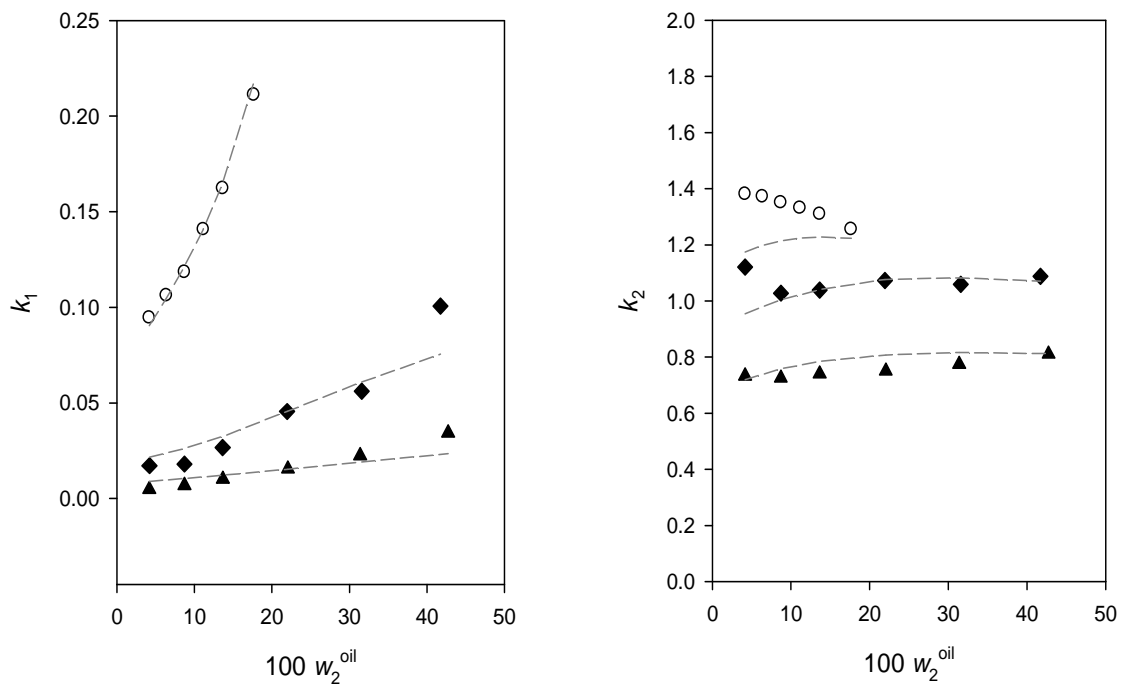
**Table 4.2. Mean Deviations in Phase Compositions at (298.15 ± 0.1) K**

systems	100 $\Delta w$ <sup>a</sup>
macauba oil (1) + oleic acid (2) + anhydrous ethanol (3)	0.21
macauba oil (1) + oleic acid (2) + anhydrous ethanol (3) + water (4) (6.00 % in mass of water in anhydrous ethanol)	0.43
macauba oil (1) + oleic acid (2) + anhydrous ethanol (3) + water (4) (12.00 % in mass of water in anhydrous ethanol)	0.26
Average Overall Deviation	0.32

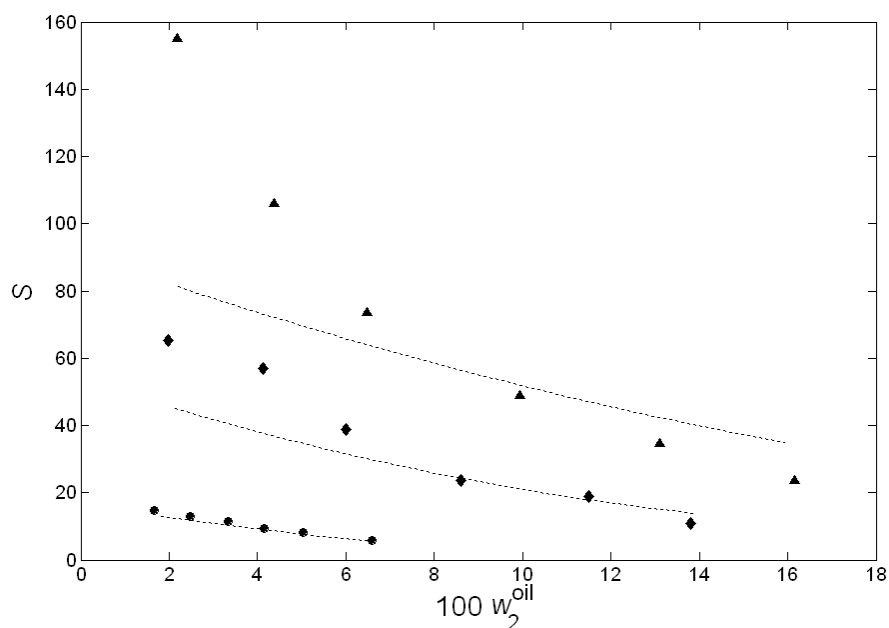
<sup>a</sup> Calculated according to equation 4.2.

Figure 4.5 shows experimental and estimated selectivity ( $S$ ), calculated according to equation below, where  $k$  is the distribution coefficient of oleic acid (2) or macauba oil (1).

$$S = \frac{k_2}{k_1} \quad (4.4)$$



**Figure 4.4.** Distribution coefficients ( $k$ ) at  $(298.15 \pm 0.01)$  K:  $\circ$ ,  $w_{4S} = 0.00\%$ ;  $\blacklozenge$ ,  $w_{4S} = 6.00\%$ ;  $\blacktriangle$ ,  $w_{4S} = 12.27\%$ ; ---, NRTL.



**Figure 4.5.** Selectivity ( $S$ ) of systems composed of macauba oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3) + water (4) at  $(298.15 \pm 0.01)$  K: ●,  $100 w_{4S} = 0.00$ ; ◆,  $100 w_{4S} = 6.00$ ; ▲,  $100 w_{4S} = 12.00$ ; ---, NRTL.

As can be seen in Figure 4.5, the addition of water causes a significant increase in the solvent selectivity. On the other hand, it can be observed that higher free fatty acid contents in the system diminish the selectivity of the solvent. The results presented in Figure 5 show that NRTL model provides a good description of selectivity.

#### 4.4. Conclusion

Phase equilibrium data for the system composed by macauba (*Acrocomia aculeata*) pulp oil + commercial oleic acid + ethanol + water were experimentally determined at 298.15 K. The addition of water in the alcoholic solvent increased the selectivity with a decrease of the oleic acid distribution coefficient. The data sets were correlated by the NRTL model, and the estimated parameters were representative, since the description of the liquid–liquid equilibrium exhibit mean deviations lower than 0.43 %. The adjusted parameters can be used in the estimation of the liquid–liquid equilibrium at different phase compositions, essential to the selection of equipments and operation conditions of liquid–liquid extractors.

#### 4.5. References

- (1) Moura, E. F.; Motoike, S. Y.; Ventrella, M. C.; de Sá Júnior, A. Q.; Carvalho, M. Histological Study of Somatic Embryogenesis Induction on Zygotic Embryos of Macaw Palm (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Martius). *Scientia Horticulturae* **2009**, *119*, 447–454
- (2) Ceriani, R.; Costa, A. M.; Meirelles, A. J. A. Optimization of the Physical Refining of Sunflower Oil Concerning the Final Contents of *trans*-Fatty Acids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 681–692.
- (3) Thomopoulos, C. Méthode de désacidification des huiles par solvant sélectif. *Rev. Fr. Corps Gras* **1971**, *18*, 143–150.
- (4) Rodrigues, C. E. C.; Pessoa Filho, P. A.; Meirelles, A. J. A. Phase equilibrium for the system rice bran oil + fatty acids + ethanol + water +  $\gamma$  oryzanol + tocots. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, *216*, 271–283.
- (5) Antoniosi Filho, N. R.; Mendes, O. L.; Lanças, F. M. Computer Prediction of Triacylglycerol Composition of Vegetable Oils by HRGC. *Chromatographia* **1995**, *40*, 557–562.
- (6) Silva, L. H. M.; Coimbra, J. S.; Meirelles, A. J. A. Equilibrium Phase Behavior of Poly (Ethylene Glycol) + Potassium Phosphate + Water Two Phase Systems at Various pH and Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, *42*, 398–401.
- (7) IUPAC *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives*; 6th ed., Part 1 (sections I and II), Pergamon Press: New York, C. Paquot (Ed), 1979.
- (8) AOCS. *Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society*, 3rd ed., vol.1; A.O.C.S. Press: Champaign 1993.
- (9) Stragevitch, L.; d'Ávila, S. G. Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid–Liquid Equilibrium Data. *Braz. J. Chem. Eng.* **1997**, *14*, 41–52.

(10) Marcilla, A.; Ruiz, F.; García, A. N. Liquid–Liquid–Solid Equilibria of the Quaternary System Water–Ethanol–Acetone–Sodium Chloride at 25 °C. *Fluid Phase Equilib.* **1995**, *112*, 273–289.





## **CAPÍTULO 5**

### ***Capítulo 5 – Liquid–Liquid Equilibrium Data for Systems Containing *Jatropha curcas* Oil + Oleic Acid + Anhydrous Ethanol + Water at (288.15 to 318.15) K***

César A. S. da Silva; Guilherme Sanaiotti; Marcelo Lanza; Antonio J. A. Meirelles;  
Eduardo A. C. Batista<sup>§</sup>

---

<sup>§</sup>Trabalho publicado na revista *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, 55, 2416–2423.



## Abstract

This work presents liquid–liquid equilibrium data for systems of interest in biodiesel production, composed of *Jatropha curcas* oil + oleic acid + ethanol + water, at temperatures ranging from (288.15 to 318.15) K and with water mass fractions in the alcoholic solvent of (0.00, 2.00 and 4.00) %. The experimental data were correlated using the NRTL model, and for all systems, the global deviations between calculated and experimental data were lower than 0.96 %, showing the good descriptive quality of the NRTL model. To verify the effect of temperature ( $T$ ), the water mass fraction of the solvent ( $w_{4s}$ ), and the fatty acid mass fraction in the oil phase ( $w_2^{OP}$ ) on the distribution coefficient of the oleic acid ( $k_2$ ), a complete second order model was fitted with a  $R^2$  value higher than 0.94. The results showed that the oleic acid distribution coefficient was more affected by water content in the solvent than by temperature. Moreover, as a result of the reductions in temperature and water mass fraction in the alcoholic solvent, greater oleic acid distribution coefficients were found.

## 5.1. Introduction

Biodiesel is defined as fatty acid alkyl esters produced from vegetable oils, animal fats or recycled cooking oils by transesterification with short chain alcohols. The reaction begins with separate oil and alcohol phases, and in the end of this reaction, the mixture, if allowed to settle, comprises mainly of an upper ester–rich layer and a lower glycerol–rich layer.<sup>1</sup> Rapeseed oil, soybean oil, sunflower oil, palm oil and even corn oil are currently the most common vegetable oils employed in biodiesel production. Among the short–chain alcohols, methanol is preferred over others due to its low cost. However, ethanol presents low toxicity and can be produced from agricultural renewable sources, allowing biodiesel to be exclusively produced from renewable raw materials.<sup>2</sup>

Due to the reversibility of the transesterification reaction, an excess of alcohol is usually needed to force the equilibrium to the product side, moreover, in order to obtain reasonable conversion rates, the reaction requires the presence of a catalyst. Although many new catalysts have been reported in literature, most of the biodiesel plants nowadays operate with alkaline catalysts.<sup>3</sup> These catalysts require anhydrous conditions and principally,

highly refined vegetable oils, whose price can account for 60 to 75 % of the final biodiesel costs.<sup>4</sup>

Most of vegetable oils used for biodiesel production are also used in the food industry. This fact creates a market conflict between biodiesel and edible oils, leading to even greater biodiesel costs.<sup>5</sup> Great attempts have been made for producing biodiesel with non-edible oils such as, *Jatropha curcas* oil. Due to the presence of phorbol esters in its composition, *Jatropha curcas* oil is unsuitable for food and feed applications.<sup>6</sup> Thus, interest in using *Jatropha curcas* oil as a feedstock for biodiesel production has rapidly grown in recent years.<sup>7-15</sup> Crude *Jatropha curcas* oil usually presents free fatty acid mass fractions ranging from (2.0 to 7.5) %, <sup>11</sup> which are fairly greater than those recommended for biodiesel production using alkaline catalysts, i.e. lower than 0.5 %.<sup>4</sup>

Solutions for biodiesel production using non-edible vegetable oils were studied and a multistep process, commonly called the integrated process, has been increasingly applied to produce biodiesel with good results.<sup>4,7,12,15</sup> Despite the added cost of production, this process allows the use of feedstock with high free fatty acid (FFA) concentrations by first carrying out the acid-catalyzed pre-esterification of the FFAs prior to the base-catalyzed triacylglycerol transesterification.<sup>4,16,17</sup>

In this way, it is important to study other processes capable of reducing the FFA of crude vegetable oil, lowering production costs. An alternative refining process performed under more mild conditions, is the deacidification by liquid-liquid extraction (LLE). Since this process is generally carried out at room temperature and atmospheric pressure, less energy is consumed; it also avoids formation of waste products such as soaps and minimizes the loss of neutral oils.<sup>18-19</sup> The LLE for oil refining is based on the difference in solubilities of FFA and neutral triacylglycerols in an appropriate solvent.<sup>20,21</sup> Several works have suggested that ethanol is more appropriate for the deacidification of vegetable oils when compared to other short chain alcohols and various selective solvents such as acetone, furfural, ethyl acetate, and ethyl-methyl-ketone,<sup>21-27</sup> besides, ethanol showed good values of selectivity and FFA distribution coefficients.<sup>25,28</sup>

Once the same solvent can be used for the deacidification and transesterification processes, it is possible to combine the steps of both processes. However, knowledge of phase equilibrium data in these systems is essential for a better understanding of the process

and improvement of reaction rates.<sup>29</sup> In our previous work, we measured the mutual solubility of *Jatropha curcas* oil + anhydrous ethanol + water, at temperatures ranging from (298.15 to 333.15) K.<sup>30</sup> In this respect, information on the effect of water content in the solvent and temperature, when aiming to reduce the loss of neutral oil without a significant reduction of the solvent capacity for extracting FFA, was not evaluated. Thus, this work presents experimental data of systems composed of *Jatropha curcas* oil + oleic acid + ethanol + water at (288.15, 298.15, 308.15, and 318.15) K. The experimental data were correlated by the NRTL model with temperature dependent binary parameters. For a better understanding of the effect of process variables (water mass fraction of the solvent and temperature) on the FFA distribution coefficients, a complete second order model was adjusted to the experimental data. The adjusted equation can also be used as an alternative to the NRTL model, providing an easier way to quote FFA distribution coefficients at different conditions.

## 5.2. Experimental Section

**Materials.** Crude *Jatropha curcas* oil was kindly supplied by Bionasa Combustível Natural S. A. (Porangatu/GO, Brazil). The crude oil was submitted to a prior deacidification treatment and was qualified as semiprocessed oil. Commercial oleic acid was purchased from Merck, with a purity of about 73.0 %.

All fatty reagents used in this work were analyzed by gas chromatography for quantification of fatty acid methyl esters, according to the official method (1–62) of the AOCS.<sup>31</sup> Prior to chromatographic analysis, the fatty samples were prepared in the form of methyl esters, according to the method of Hartman and Lago.<sup>32</sup> The chromatographic analyses were carried out using a capillary gas chromatography system under the same experimental conditions shown in previous works of our research group.<sup>30,33</sup>

The fatty acid compositions of the vegetable oil and oleic acid are presented in Table 5.1, from which the probable triacylglycerol composition of the *Jatropha curcas* oil could be determined (Table 5.2) using the algorithm suggested by Antoniosi Filho et al.<sup>34</sup> To calculate the probable triacylglycerol composition, the quantities of trans isomers were added with their respective cis isomers. In Table 5.2, the main triacylglycerol represents the component with the greatest composition in the isomer set with  $x$  carbons and  $y$  double

bonds. Using the results shown in Table 5.2, the average molar mass of the *Jatropha curcas* oil was calculated, obtaining a value of  $872.6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . The average molar mass of the oleic acid was estimated from the fatty acid composition shown also in Table 5.1. The obtained value for the average molar mass of the oleic acid was  $277.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Anhydrous ethanol was purchased from Merck (Germany), with purity greater than 99.9 %. The hydrated ethanol solvents with water mass fractions of (2.00 and 4.00) % were then prepared by the addition of deionized water (Milli-Q, Millipore) to the anhydrous ethanol. The Karl Fischer reagent was also purchased from Merck (Germany).

The FFA mass fraction of the *Jatropha curcas* oil was used in the calculation of the overall composition of all tie lines and the water mass fraction was considered in data involving hydrated ethanol.

**Table 5.1. Fatty Acid Compositions of *Jatropha curcas* Oil and Oleic Acid**

fatty acids	symbol	Cx:y <sup>b</sup>	<i>M</i> <sup>a</sup>	<i>Jatropha curcas</i> oil		oleic acid	
			g·mol <sup>-1</sup>	100 <i>x</i>	100 <i>w</i>	100 <i>x</i>	100 <i>w</i>
decanoic	C	C10:0	172.26			0.37	0.23
dodecanoic	L	C12:0	200.32			3.22	2.33
tetradecanoic	M	C14:0	228.38	0.07	0.06	0.89	0.73
hexadecanoic	P	C16:0	256.43	14.45	13.34	7.00	6.48
<i>cis</i> -hexadec-9-enoic	Po	C16:1	254.42	0.97	0.89	0.07	0.06
heptadecanoic	Ma	C17:0	270.45	0.13	0.13	0.04	0.04
<i>cis</i> -heptadec-9-enoic	Mg	C17:1	268.43	0.05	0.05	0.04	0.04
octadecanoic	S	C18:0	284.49	6.15	6.30	2.21	2.27
<i>cis</i> -octadec-9-enoic	O	C18:1	282.47	41.00	41.68	71.05	72.45
<i>trans</i> -9-octadecenoic		C18:1T <sup>c</sup>	282.47			0.91	0.93
<i>cis,cis</i> -octadeca-9,12-dienoic	Li	C18:2	280.45	36.66	37.00	12.83	12.99
<i>trans,trans</i> -octadeca-9,12-dienoic		C18:2T <sup>c</sup>	278.44			0.65	0.65
<i>all-cis</i> -octadeca-9,12,15-trienoic	Le	C18:3	278.44	0.21	0.21	0.11	0.11
<i>all-trans</i> -octadeca-9,12,15-trienoic		C18:3T <sup>c</sup>	278.44			0.10	0.10
icosanoic	A	C20:0	312.54	0.18	0.20	0.13	0.15
<i>cis</i> -icos-9-enoic	Ga	C20:1	310.52	0.06	0.07	0.30	0.34
docosanoic	Be	C22:0	340.59	0.02	0.03	0.04	0.05
tetracosanoic	Lg	C24:0	368.65	0.03	0.04	0.04	0.05
<i>cis</i> -tetracos-15-enoic	Ne	C24:1	366.63				

<sup>a</sup>*M* = molar mass. <sup>b</sup>Cx:y, *x* = number of carbon and *y* = number of double bonds. <sup>c</sup> Trans isomers.

**Table 5.2. Probable Triacylglycerol Composition of *Jatropha curcas* Oil**

main TAG <sup>b</sup>	group	$M^a$	composition	
		g·mol <sup>-1</sup>	100 $x$	100 $w$
POP	50:1 <sup>c</sup>	833.37	2.46	2.35
PLiP	50:2	831.35	2.51	2.39
POS	52:1	861.42	2.21	2.19
POO	52:2	859.41	9.39	9.25
POLi	52:3	857.39	13.60	13.36
PLiLi	52:4	855.38	6.71	6.58
SOS	54:1	889.48	0.57	0.59
SOO	54:2	887.46	3.87	3.93
OOO	54:3	885.45	13.32	13.52
OOLi	54:4	883.43	22.34	22.60
OLiLi	54:5	881.41	17.63	17.81
LiLiLi	54:6	879.40	5.39	5.43

<sup>a</sup>  $M$  = molar mass. <sup>b</sup> Groups with a total triacylglycerol (TAG) composition lower than 0.5 % were ignored. <sup>c</sup>  $x:y$ ,  $x$  = number of carbons (except carbons of glycerol);  $y$  = number of double bonds.

### ***Apparatus and Procedures***

**Determination of liquid–liquid equilibrium data:** Glass equilibrium cells, those described by Silva et al.,<sup>35</sup> were used for the experiments. The components were weighted on an analytic balance (Precisa, model XT220A, Sweden), accurate to  $\pm 0.0001$  g. The mixtures were prepared inside the cell and then vigorously agitated for 15 min with a magnetic stirrer (Ika Werke, model RH–KT/C, Staufen, Germany); temperature was controlled with a thermostatic bath (Cole Parmer, model 12101–55, Chicago, USA), accurate to  $\pm 0.01$  K. After a clear and well–defined interface was formed (approximately 12 h later), samples of both the top and bottom phases were collected separately using syringes. The FFA contents were determined by titration according to official method 2201 of IUPAC<sup>36</sup> using an automatic titrator (Metrohm, model Titrando 808, Herisan, Switzerland). Water content was determined by Karl Fisher titration, according to AOCS method Ca. 23–55.<sup>37</sup> The solvent was evaporated in an oven (Marconi, model MA 035/3, Piracicaba/SP, Brazil) at atmospheric pressure and 383.15 K for 3 h, sufficient conditions for the remaining mixture to achieve a constant mass.<sup>38</sup> The quantity of triacylglycerols was then found by calculating the difference.

In this work, all measurements were performed with at least three triplicates. Type A standard uncertainties<sup>38</sup> of the equilibrium data ranged from (0.01 to 0.23) % for



triacylglycerols, (0.01 to 0.09) % for oleic acid, (0.01 to 0.22) % for ethanol, and (0.01 to 0.07) % for water, where the lowest values were attained for the lowest compositions. Results indicated good precision and repeatability of the equilibrium data.

To test the quality of the obtained results, the procedure developed by Marcilla et al.,<sup>40</sup> and previously applied for fatty systems by Rodrigues et al.<sup>41</sup> was utilized. The relative deviation ( $Er_{i,N}$ ) for the mass balance of each component ( $i$ ) in each tie line ( $N$ ) was calculated according to:

$$Er_{i,N} = \frac{\left| m_N^{OC} w_{i,N}^{OC} - (m_N^{AP} w_{i,N}^{AP} + m_N^{OP} w_{i,N}^{OP}) \right|}{m_N^{OC} w_{i,N}^{OC}} \quad (5.1)$$

where  $w_{i,N}^{OC}$  is the mass fraction of the component  $i$  associated to the overall mass composition  $m_N^{OC}$ , both being gravimetrically attained.  $m_N^{AP}$  and  $m_N^{OP}$  are, respectively, the masses of the alcoholic and oil phases, calculated using the procedure developed by Marcilla et al.<sup>39</sup>  $w_{i,N}^{AP}$  and  $w_{i,N}^{OP}$  are the mass fractions of the component  $i$  in the alcoholic and oil phases, experimentally determined.

The relative deviations ( $Er_{i,N}$ ) varied within the following ranges: (0.01 to 0.08) % for triacylglycerols, (0.05 to 5.07) % for oleic acid, (0.01 to 0.10) % for ethanol and (0.23 to 5.27) % for water, being that the lowest values were obtained for the greatest compositions. The relative deviation for the overall mass balance, attained between the sum of ( $m_N^{AP} + m_N^{OP}$ ) and  $m_N^{OC}$ , was lower than 0.12 %, with an average value of 0.09 %, confirming the high quality of the experimental data.

**Thermodynamic Modeling:** The determined experimental data were used to adjust the binary interaction parameters of the NRTL model. Mole fractions have traditionally been used in this model, but mass fractions provide a more convenient composition unit due to the large difference in the molar masses of the components such as vegetable oil, oleic acid, ethanol and water. Recently, several studies have been reported using this approach with the NRTL model.<sup>22–25,28,40–42</sup> In our previous work,<sup>30</sup> the activity coefficient equations for multicomponent mixtures expressed in terms of mass fraction was shown.

Adjustments were made by treating the system composed by *Jatropha curcas* oil + oleic acid + anhydrous ethanol as pseudoternary and the systems composed by *Jatropha curcas*

oil + oleic acid + ethanol + water as pseudoquaternary. The systems were considered to be composed of a single triacylglycerol with the average molar mass of *Jatropha curcas* oil, and a representative fatty acid with the molar mass of the oleic acid, ethanol, and water. This approach assumes that the different triacylglycerols and fatty acids present in the *Jatropha curcas* oil and the oleic acid, respectively, behave similarly in the liquid–liquid system under analysis. In this case, such compounds can be adequately replaced by a pseudocomponent with the corresponding average physical–chemical properties. This approach was previously evaluated by Lanza et al.,<sup>33</sup> who proved the reliability of this hypothesis.

Estimation of the NRTL parameters was based on minimization of the objective composition function following the procedure developed by Stragevitch and d’Avila.<sup>43</sup> The objective function of composition and the equation defining the average deviations between the experimental and calculated compositions in both phases can be consulted in our previous work.<sup>30</sup>

### 5.3. Results and Discussion

In the present work, the following notations were given to the components used in the experiments: *Jatropha curcas* oil (1), oleic acid (2), anhydrous ethanol (3), and water (4). Tables 5.3 to 5.6 present overall phase compositions and the corresponding tie lines for the pseudoternary and pseudoquaternary systems composed of *Jatropha curcas* oil + oleic acid + ethanol + water at different temperatures.

The adjusted parameters of the NRTL models are shown in Table 5.7. Average deviations between experimental and calculated compositions in both phases are shown in Table 5.8.

**Table 5.3. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Systems of *Jatropha curcas* oil (1) + Oleic Acid (2) + Ethanol (3) + Water (4) at 288.15 K**

	overall composition				alcoholic phase				oil phase			
100 $w_{4s}^a$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_4$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_4$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_4$
0.00	49.98	0.02	50.00		3.88	0.02	96.10		88.90	0.02	11.08	
	47.98	2.02	50.00		5.20	2.39	92.41		85.24	1.72	13.04	
	45.94	4.01	50.05		6.15	4.54	89.31		81.93	3.33	14.74	
	43.97	6.01	50.02		8.26	6.73	85.01		78.27	5.05	16.68	
	41.99	8.00	50.01		10.35	8.81	80.84		73.82	6.75	19.43	
2.00	48.74	0.02	50.19	1.05	3.10	0.02	94.70	2.18	90.20	0.02	9.67	0.11
	47.54	2.48	48.96	1.02	4.00	2.73	91.17	2.10	86.30	2.06	11.50	0.14
	44.89	4.99	49.10	1.02	4.87	5.50	87.55	2.08	82.42	4.21	13.20	0.17
	42.06	7.41	49.50	1.03	6.29	8.09	83.72	1.90	78.22	6.34	15.23	0.21
	39.96	10.00	49.02	1.02	7.57	11.18	79.42	1.83	72.79	9.19	17.75	0.27
4.00	49.86	0.02	48.11	2.01	2.05	0.02	93.67	4.26	91.81	0.02	8.00	0.17
	47.01	2.98	48.01	2.00	2.56	3.18	90.19	4.07	87.26	2.73	9.77	0.24
	43.90	5.96	48.13	2.01	3.35	6.22	86.53	3.90	83.01	5.35	11.34	0.30
	41.02	8.98	48.00	2.00	4.74	9.49	82.09	3.68	77.72	8.03	13.87	0.38
	37.70	11.88	48.40	2.02	4.80	12.86	78.88	3.46	71.98	11.19	16.31	0.52

<sup>a</sup> $w_{4s}$ : water mass fraction in the alcoholic solvent.

**Table 5.4. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Systems of *Jatropha curcas* oil (1) + Oleic Acid (2) + Ethanol (3) + Water (4) at 298.15 K**

	overall composition				alcoholic phase				oil phase			
100 $w_{4s}^a$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_4$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_4$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_4$
0.00	49.98	0.02	50.00		6.86	0.02	93.12		84.90	0.02	15.08	
	47.99	2.01	50.00		7.64	2.30	90.06		81.90	1.69	16.41	
	46.00	4.00	50.00		9.14	4.55	86.31		77.68	3.39	18.93	
	44.00	6.00	50.00		12.09	6.68	81.23		72.36	5.18	22.46	
	42.00	8.00	50.00		16.12	8.64	75.24		66.40	6.97	26.63	
2.00	49.97	0.02	49.00	1.02	4.00	0.02	93.83	2.15	88.06	0.02	11.77	0.15
	47.03	2.45	49.49	1.03	4.86	2.87	90.19	2.08	84.07	2.17	13.57	0.19
	44.19	4.90	49.87	1.04	6.00	5.59	86.42	1.99	79.81	4.30	15.67	0.22
	42.50	7.48	48.99	1.02	7.94	8.40	81.72	1.94	74.71	6.67	18.34	0.28
	39.94	10.03	49.01	1.02	10.16	11.38	76.70	1.76	68.69	9.34	21.61	0.36
4.00	49.98	0.02	48.00	2.00	2.55	0.02	93.22	4.21	89.96	0.02	9.83	0.19
	47.02	3.03	47.95	2.00	3.20	3.40	89.27	4.13	85.07	2.86	11.78	0.29
	43.90	5.96	48.13	2.01	4.35	6.45	85.33	3.87	80.26	5.35	14.01	0.38
	41.06	8.74	48.19	2.01	6.36	9.22	80.82	3.60	75.30	7.79	16.44	0.47
	38.16	11.70	48.13	2.01	8.55	12.53	75.47	3.45	69.43	10.47	19.50	0.60

<sup>a</sup> $w_{4s}$ : water mass fraction in the alcoholic solvent.

**Table 5.5. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Systems of *Jatropha curcas* oil (1) + Oleic Acid (2) + Ethanol (3) + Water (4) at 308.15 K**

	overall composition				alcoholic phase				oil phase			
100 $w_{4s}^a$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_4$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_4$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_4$
0.00	49.98	0.02	50.00		8.47	0.02	91.51		81.57	0.02	18.41	
	48.00	2.00	50.00		10.22	2.35	87.43		77.14	1.78	21.08	
	46.00	4.00	50.00		13.25	4.47	82.28		71.95	3.50	24.55	
	44.00	6.00	50.00		17.72	6.48	75.80		65.68	5.33	28.99	
	42.00	8.00	50.00		23.63	8.51	67.86		57.23	7.41	35.36	
2.00	49.79	0.02	49.16	1.03	5.02	0.02	92.86	2.10	85.58	0.02	14.21	0.19
	47.50	2.49	48.99	1.02	6.01	2.91	89.04	2.04	80.93	2.20	16.63	0.24
	45.00	4.98	49.00	1.02	8.24	5.79	84.07	1.90	75.81	4.53	19.36	0.30
	42.34	7.45	49.19	1.02	10.88	8.44	78.88	1.80	69.99	6.82	22.82	0.37
	39.95	10.02	49.01	1.02	14.31	11.38	72.68	1.63	63.29	9.23	27.00	0.48
4.00	49.93	0.02	48.05	2.00	3.23	0.02	92.65	4.10	88.08	0.02	11.64	0.26
	46.95	2.98	48.07	2.00	4.26	3.21	88.59	3.94	83.01	2.63	13.99	0.37
	43.96	5.98	48.06	2.00	5.37	6.37	84.52	3.74	77.61	5.31	16.61	0.47
	41.03	8.98	47.99	2.00	7.80	9.74	78.88	3.58	71.42	8.33	19.62	0.63
	38.03	11.98	47.99	2.00	10.88	12.84	72.98	3.30	64.48	11.17	23.53	0.82

<sup>a</sup> $w_{4s}$ : water mass fraction in the alcoholic solvent.

**Table 5.6. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Systems of *Jatropha curcas* oil (1) + Oleic Acid (2) + Ethanol (3) + Water (4) at 318.15 K**

	overall composition				alcoholic phase				oil phase			
100 $w_{4s}^a$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_4$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_4$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_4$
0.00	49.98	0.02	50.00		11.96	0.02	88.02		77.38	0.02	22.60	
	48.47	1.52	50.01		13.64	1.85	84.51		72.68	1.41	25.91	
	46.98	3.02	50.00		16.75	3.57	79.68		68.17	2.85	28.98	
	45.46	4.56	49.98		22.60	5.15	72.25		60.32	4.37	35.31	
2.00	49.61	0.02	49.34	1.03	6.58	0.02	91.24	2.16	82.74	0.02	16.98	0.26
	47.88	2.17	48.93	1.02	7.76	2.45	87.72	2.07	79.03	1.95	18.72	0.30
	45.92	4.10	48.96	1.02	9.85	4.78	83.42	1.95	74.63	3.80	21.20	0.37
	43.89	6.01	49.08	1.02	11.46	6.82	79.83	1.89	69.70	5.63	24.23	0.44
4.00	49.94	0.02	48.01	2.03	4.26	0.02	91.45	4.27	86.12	0.02	13.49	0.37
	47.45	2.55	47.98	2.02	5.03	2.91	88.13	3.93	81.75	2.42	15.39	0.44
	44.92	5.07	47.99	2.02	6.48	5.82	83.91	3.79	76.86	4.74	17.85	0.55
	42.89	7.56	47.55	2.00	8.83	8.42	79.15	3.60	71.55	6.92	20.86	0.67

<sup>a</sup> $w_{4s}$ : water mass fraction in the alcoholic solvent.

**Table 5.7. Temperature–Dependent NRTL Parameters**

pair $ij^a$	$A_{0,ij}/K$	$A_{0,ji}/K$	$A_{1,ij}$	$A_{1,ji}$	$\alpha_{ij}$
12	−442580.0	1411.3	1544.400	−5.210	0.6737
13	2453.5	1581.9	−8.726	−0.025	0.4307
14	3393.6	9274.9	−13.337	−19.723	0.1075
23	−214.4	−3000.0	0.000	0.000	0.3767
24	2424.1	1056.3	−4.745	0.000	0.1000
34	9696.6	−18219.0	−31.695	61.455	0.6849

<sup>a</sup> *Jatropha curcas* oil (1), oleic acid (2), ethanol (3), and water (4).

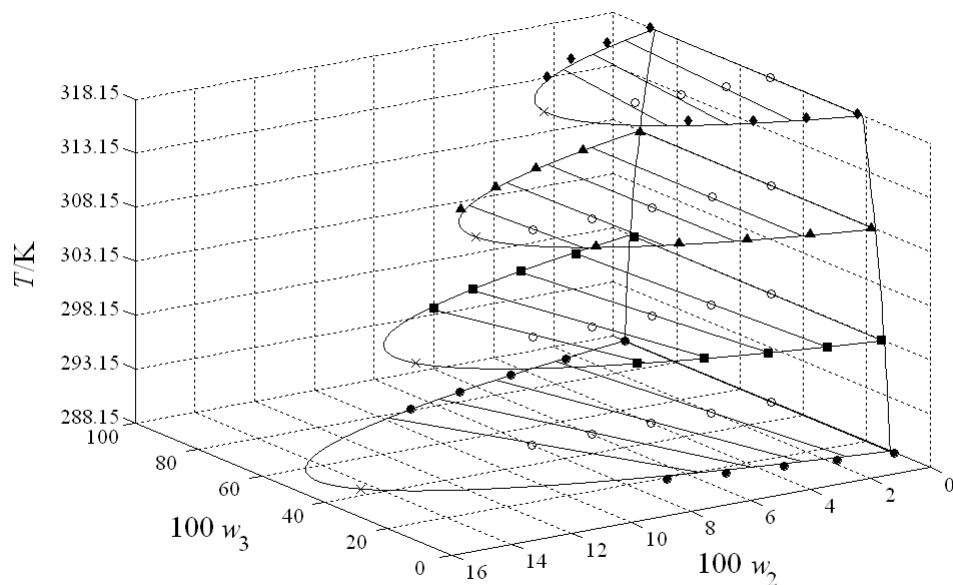
**Table 5.8. Mean Deviations in Phase Compositions for Systems Composed of *Jatropha curcas* oil + Oleic Acid + Ethanol + Water, at Temperatures Ranging from (288.15 to 318.15) K**

Systems	T/K				100 $\Delta w$
	288.15	298.15	308.15	318.15	
<i>Jatropha curcas</i> oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3)	0.96	0.55	0.53	0.93	0.74
<i>Jatropha curcas</i> oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3) + water (4) (2.00 % in mass of water in anhydrous ethanol)	0.38	0.39	0.33	0.55	0.41
<i>Jatropha curcas</i> oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3) + water (4) (4.00 % in mass of water in anhydrous ethanol)	0.29	0.44	0.59	0.66	0.49
Average Overall Deviation					0.56

Figures 5.1 to 5.3 show the experimental points and calculated tie lines for the systems composed of *Jatropha curcas* oil + oleic acid + anhydrous ethanol + water at different temperatures for water mass fractions in the alcoholic solvent equal to (0.00, 2.00, and 4.00) %, respectively. The equilibrium diagrams were plotted in rectangular coordinates. From the diagrams presented in Figures 5.1 to 5.3, it can be noted that the enhancement of oleic acid mass fractions and temperature caused the decrease of the heterogeneous phase region.

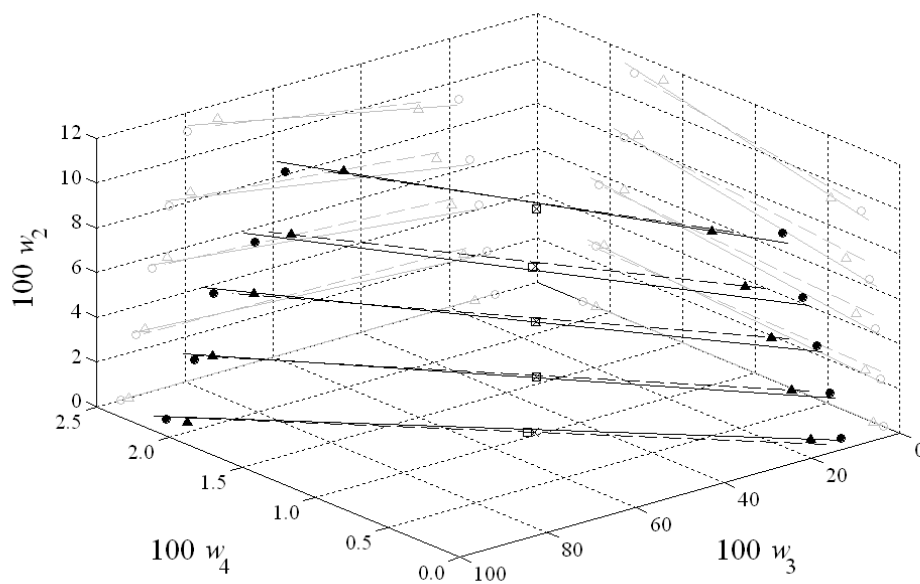
Good alignment can be observed between phases and overall compositions. Tie lines based on experimental data were determined by linear regression of each corresponding set

of overall, oil, and alcoholic phase compositions. Determination coefficients ( $R^2$ ) higher than 96.7 % were obtained for all tie lines, indicating good alignment between the experimental data, relative to both overall and phase concentrations.

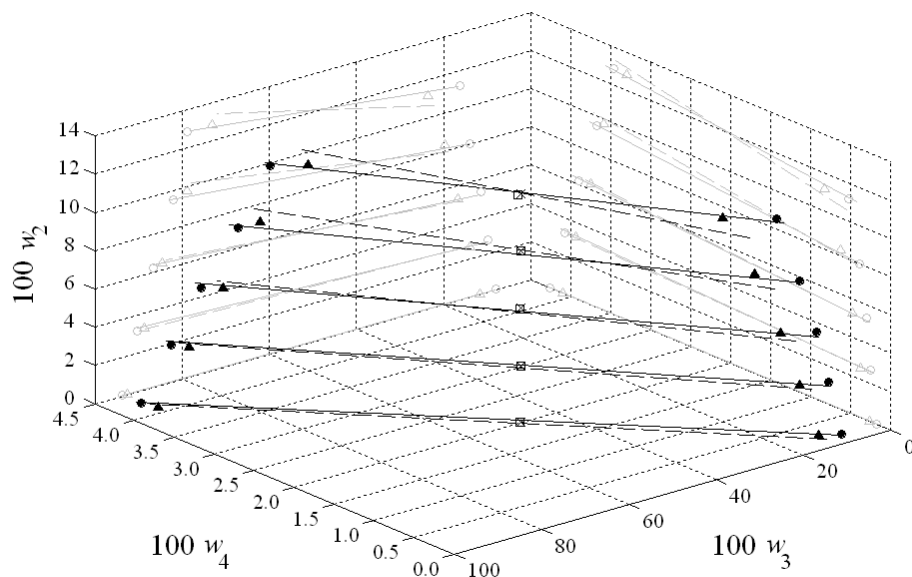


**Figure 5.1.** Liquid–liquid equilibrium for systems composed of *Jatropha curcas* oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3); experimental phase compositions: ●, at 288.15 K; ■, at 298.15 K; ▲, at 308.15 K; ◆, at 318.15 K; —, NRTL; ○, experimental overall phase compositions; ×, calculated plait points.



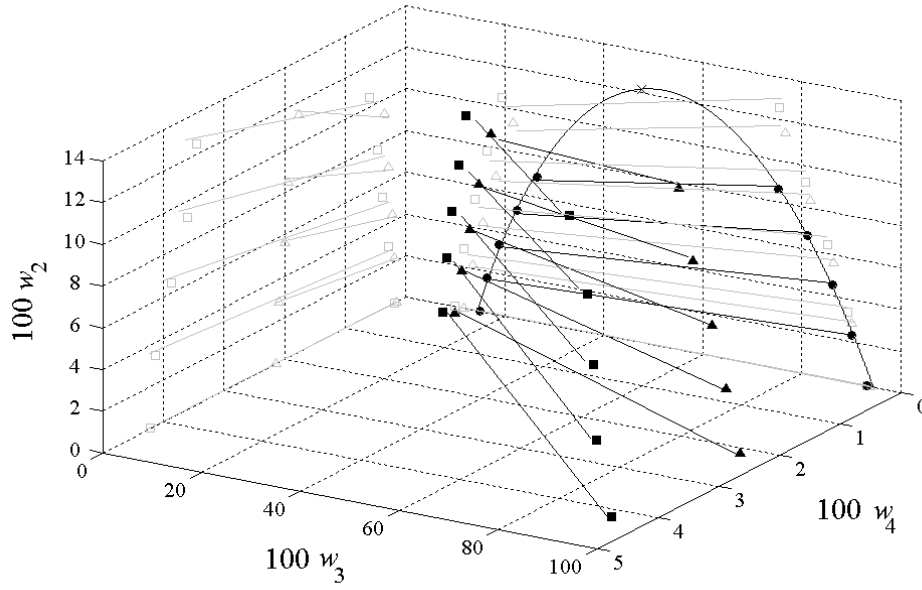


**Figure 5.2.** Liquid–liquid equilibrium for systems composed of *Jatropha curcas* oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3) + water (4),  $100 w_{4s} = 2.00$ : ●, experimental phase compositions at 288.15 K; ▲, experimental phase compositions at 308.15 K; —, NRTL at 288.15 K; ----, NRTL at 308.15 K; □, experimental overall phase compositions at 288.15 K; ×, experimental overall phase compositions at 308.15 K.



**Figure 5.3.** Liquid–liquid equilibrium for systems composed of *Jatropha curcas* oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3) + water (4),  $100 w_{4s} = 4.00$ : ●, experimental phase compositions at 288.15 K; ▲, experimental phase compositions at 308.15 K; —, NRTL at 288.15 K; ---, NRTL at 308.15 K; □, experimental overall phase compositions at 288.15 K; ×, experimental overall phase compositions at 308.15 K.

Figure 5.4 presents equilibrium data of systems composed of *Jatropha curcas* oil + oleic acid + ethanol + water at 298.15 K. From this figure, it can be verified that the addition of water expands the phase splitting region. This occurs due to the decrease of mutual solubility between oil and solvent by the presence of water in the system.

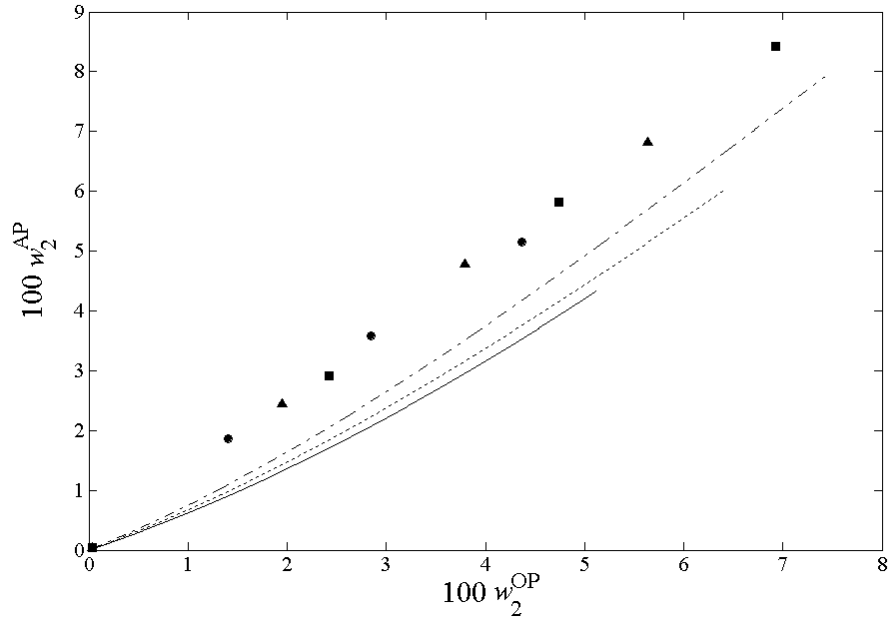


**Figure 5.4.** Liquid–liquid equilibrium for systems composed of *Jatropha curcas* oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3) + water (4) at 298.15 K: ●, experimental phase compositions (100  $w_{4s}$  = 0.00); ▲, experimental phase compositions (100  $w_{4s}$  = 2.00); ■, experimental phase compositions (100  $w_{4s}$  = 4.00); —, NRTL; ×, calculated plait point.

An important parameter in the selection of solvents for liquid–liquid extraction processes is the distribution coefficient of the solute ( $k_2$ ).<sup>44,45</sup> This parameter is also essential to define the individual film resistances according to the well-known two–film theory.<sup>46</sup> For close–linear distributions of solutes between phases, a behavior found in the studied systems, the oleic acid distribution coefficient at the film interphase can be easily calculated according to Eq. 5.2:

$$k_2 = \frac{w_2^{AP}}{w_2^{OP}} \quad (5.2)$$

where  $w_2$  represents the mass fractions of oleic acid and the superscripts AP and OP stand for alcoholic and oil phases, respectively. The NRTL model accurately described the oleic acid distribution coefficient of the investigated systems, except for the experimental data at 318.15 K, where the experimental and estimated oleic acid distribution exhibits an opposing behavior as can be further confirmed by Figure 5.5.



**Figure 5.5.** Distribution diagram of oleic acid for systems composed of *Jatropha curcas* oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3) + water (4) at 318.15 K; —, NRTL ( $100 w_{4s} = 0.00$ ); ----, NRTL ( $100 w_{4s} = 2.00$ ); -·-·-, NRTL ( $100 w_{4s} = 4.00$ ); experimental phase compositions: ●, ( $100 w_{4s} = 0.00$ ); ▲, ( $100 w_{4s} = 2.00$ ); ■, ( $100 w_{4s} = 4.00$ );

Thus, in an attempt to have a better insight on the effects of temperature ( $T$ ), the water mass fraction of the solvent ( $w_{4s}$ ), and the fatty acid mass fraction in the oil phase ( $w_2^{OP}$ ) on parameter  $k_2$ , a complete second order model was adjusted to the experimental data:

$$k_2 = C_0 + C_1 w_{4s} + C_2 w_2^{OP} + C_3 T + C_4 w_{4s}^2 + C_5 w_2^{OP2} + C_6 T^2 + C_7 w_{4s} w_2^{OP} + C_8 w_{4s} T + C_9 w_2^{OP} T \quad (5.3)$$

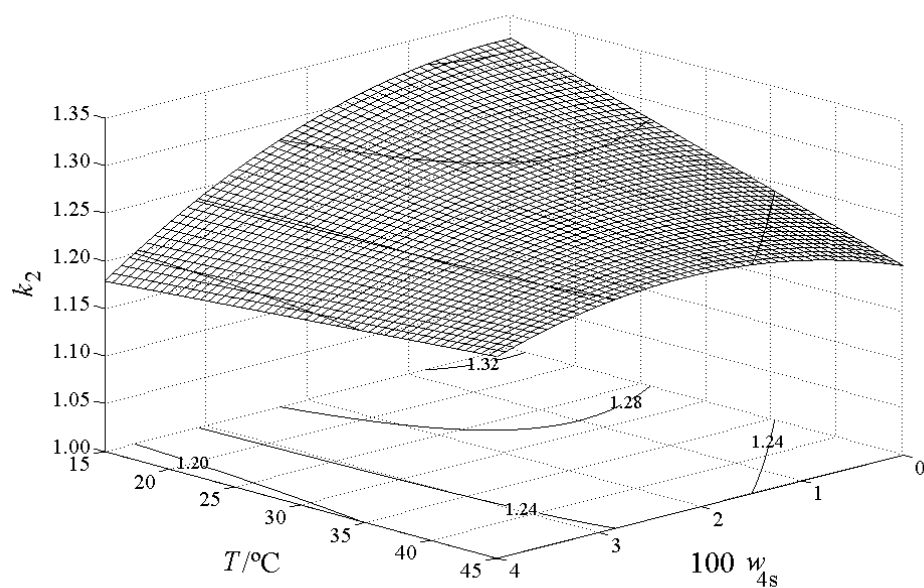
The  $C_i$  regression coefficients present in the model were then estimated by the least-squares fitting method and evaluated using the Student test at 5 % of significance. Table 5.9 shows the estimates of regression coefficients, the  $t$ -value and probability ( $p$ -value) of each coefficient. The adjusted model had a determination coefficient ( $R^2$ ) of 0.94.

**Table 5.9. Estimated Model Coefficients for Parameter  $k_2$** 

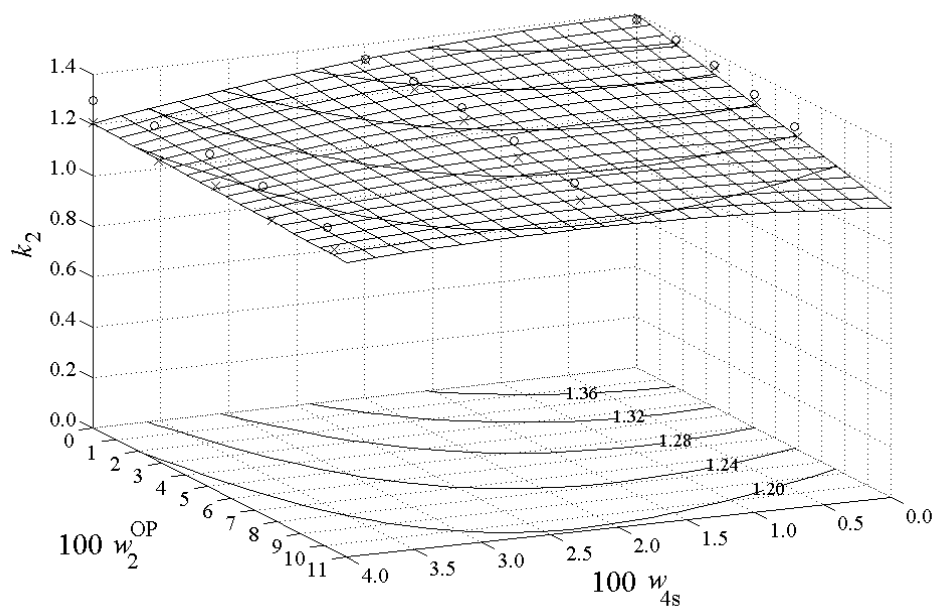
	Coefficient values	Standard errors of coefficients	$t$	p-value
$C_0$	1.5018	0.01307	114.94	0
$C_1$	-4.1623	0.7033	-5.92	0
$C_2$	-2.2798	0.0004	-11.59	0
$C_3$	-0.0042	0.1558	-14.63	0
$C_4$	-97.6500	13.36	-7.31	0
$C_5$				
$C_6$				
$C_7$	48.433	5.237	9.25	0
$C_8$	0.1327	0.0141	9.43	0
$C_9$				

As can be observed in Figure 5.6, for the range of studied variables, increases in  $w_{4s}$  values caused a decrease in the capacity of the solvent for extracting free fatty acids in higher proportions than  $T$ . On the other hand, the reduction of  $T$  led to an increase of  $k_2$  in all the levels of  $w_{4s}$ . But, in higher values of  $w_{4s}$ , the effect of  $T$  was verified to be smaller. These results are in accordance with previous results published by Sanaiotti et al.<sup>38</sup> and Cuevas et al.<sup>47</sup>

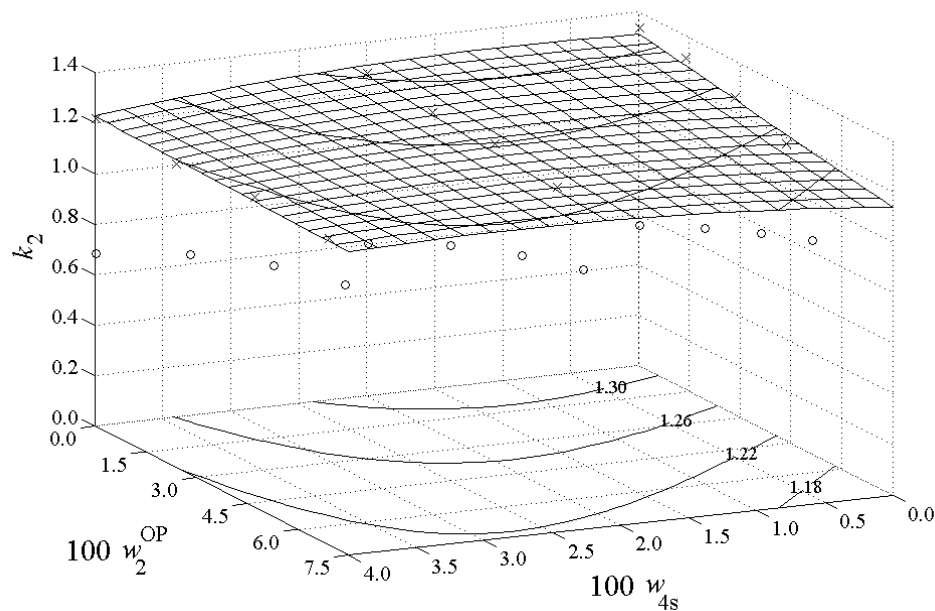
Figure 5.7 shows the oleic acid distribution coefficient ( $k_2$ ) as a function of water mass fraction in the solvent ( $w_{4s}$ ) and oleic acid mass fraction in the oil phase ( $w_2^{op}$ ) at 298.15 K. It can be observed that higher free fatty acid content in the system decreases the distribution coefficient of oleic acid. This can be attributed to the increase of system solubility at higher free fatty acid concentrations. On the other hand, the addition of water to ethanol reduces the solubility of oil in the alcoholic phase. In addition, it should be observed that in this case, the NRTL model accurately describes the oleic acid distribution coefficient. However, as previous mentioned in Figure 5.5, it is interesting to note that for experimental points at 318.15 K, the NRTL model underestimated the oleic acid distribution, as can also be verified in Figure 5.8. In this figure it can be observed that NRTL model presents an opposing behavior for the oleic acid distribution coefficient.



**Figure 5.6.** Effect of the water mass fraction in the solvent ( $w_{4s}$ ) and temperature ( $T$ ) on the oleic acid distribution coefficient ( $k_2$ );  $100 w_2^{OP} = 5.00$ ; mesh, Eq. 5.3 using coefficients presented in Table 5.9.



**Figure 5.7.** Effect of water mass fraction in the alcoholic solvent ( $w_{4s}$ ) and oleic acid mass fraction in the oil phase ( $w_2^{OP}$ ) on the distribution coefficient ( $k_2$ ) at 298.15 K;  $\times$ , experimental data;  $\circ$ , NRTL; mesh, Eq. 5.3 using coefficients presented in Table 5.9.



**Figure 5.8.** Effect of water mass fraction in the alcoholic solvent ( $w_{4s}$ ) and oleic acid mass fraction in the oil phase ( $w_2^{OP}$ ) on the distribution coefficient ( $k_2$ ) at 318.15 K;  $\times$ , experimental data;  $\circ$ , NRTL; mesh, Eq. 5.3 using coefficients presented in Table 5.9.

#### 5.4. Conclusions

Phase equilibrium data for upstream processes in biodiesel production were determined experimentally at (288.2 to 308.2) K. The good descriptive quality of the NRTL model was verified by lower values of the global deviations between calculated and experimental data.

As an alternative to the NRTL model, a second order model was used to evaluate the oleic acid distribution coefficient at different conditions. The water mass fraction of the solvent presented a direct relationship with temperature and the fatty acid mass fraction in the oil. The reduction of temperature increased the oleic acid distribution coefficient in all systems, even more so in alcoholic solvents free of water.

Moreover, the results presented in this paper show that the deacidification of *Jatropha curcas* oil by LLE, using aqueous ethanol as solvent, allows the extraction of FFA with a slight loss of neutral oil, making the extraction process more economic and capable to be used for biodiesel production.



## 5.5. Literature Cited

- (1) Zhou, W.; Boocock, D. G. B. Phase Distributions of Alcohol, Glycerol, and Catalyst in the Transesterification of Soybean Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.***2006**, 83, 1047–1052.
- (2) Zhou, W.; Boocock, D. G. B. Phase Behavior of the Base-Catalyzed Transesterification of Soybean Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.***2006**, 83, 1041–1045.
- (3) Zhou, H.; Lu, H.; Liang, B. Solubility of Multicomponent Systems in the Biodiesel Production by Transesterification of *Jatropha curcas* L. Oil with Methanol. *J. Chem. Eng. Data***2006**, 51, 1130–1135.
- (4) Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin Jr, J. G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.***2005**, 44, 5353–5363.
- (5) Obibuzor, J. U.; Abigor, R. D.; Okiy, D. A. Recovery of Oil via Acid-Catalyzed Transesterification. *J. Am. Oil Chem. Soc.***2003**, 80, 77–80.
- (6) Makkar, H.; Maes, J.; Greyt, W. D.; Becker, K. Removal and Degradation of Phorbol Esters during Pre-treatment and Transesterification of *Jatropha curcas* Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2009**, 86, 173–181.
- (7) Tiwari, A. K.; Kumar, A.; Raheman, H. Biodiesel Production from *Jatropha* Oil (*Jatrophacurcas*) with High Free Fatty Acids: An Optimized Process. *Biomass Bioenergy***2007**, 31, 569–575.
- (8) Berchmans, H. J.; Hirata, S. Biodiesel Production from Crude *Jatropha curcas* L. Seed Oil with a High Content of Free Fatty Acids. *Bioresource Technology***2008**, 99, 1716–1721.
- (9) Tamalampudi, S.; Talukder, M. R.; Hamad, S.; Numata, T.; Kondo, A.; Fukuda, H. Enzymatic production of biodiesel from *Jatropha* oil: A Comparative Study of Immobilized-Whole Cell and Commercial Lipases as a Biocatalyst. *Biochem. Eng. J.***2008**, 39, 185–189.
- (10) Achten, W. M. J.; Verchot, L.; Franken, Y. J.; Mathijs, E.; Singh, V. P.; Aertsa, R.; Muys, B. *Jatropha* Bio-Diesel Production and Use. *Biomass Bioenergy***2008**, 32, 1063–1084.

- (11) Liu, Y.; Lu, H.; Liu, C.; Liang, B. Solubility Measurement for the Reaction Systems in Pre-Esterification of High Acid Value *Jatropha curcas* L. Oil. *J. Chem. Eng. Data***2009**, *54*, 1421–1425.
- (12) Lu, H.; Liu, Y.; Zhou, H.; Yang, Y.; Chen, M.; Liang, B. Production of Biodiesel from *Jatropha curcas* L. Oil. *Comput. Chem. Eng.***2009**, *33*, 1091–1096.
- (13) Oliveira, J. S.; Leite, P. M.; Souza, L. B.; Mello, V. M.; Silva, E. C.; Rubim, J. C.; Meneghetti, S. M. P.; Suarez, P. A. Z. Characteristics and Composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas* L. Oils and Application for Biodiesel Production. *Biomass Bioenergy***2009**, *33*, 449–453.
- (14) Patil, P. D.; Deng, S. Optimization of Biodiesel Production from Edible and Non-Edible Vegetable Oils. *Fuel***2009**, *88*, 1302–1306.
- (15) Ghadge, S. V.; Raheman, H. Biodiesel Production from Mahua (*Madhuca indica*) Oil Having High Free Fatty Acids. *Biomass Bioenergy***2005**, *28*, 601–605.
- (16) Canakci, M.; Van Gerpen, J. A Pilot Plant to Produce Biodiesel from High Free Fatty Acid Feedstocks. *Trans. ASAE***2003**, *46*, 945–954.
- (17) Canakci, M.; Van Gerpen, J. Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids. *Trans. ASAE***2001**, *44*, 1429–1436.
- (18) Rodrigues, C. E. C.; Onoyama, M. M.; Meirelles, A. J. A. Optimization of the Rice Bran Oil Deacidification Process by Liquid–Liquid Extraction. *J. Food Eng.* **2006**, *73*, 370–378.
- (19) Rodrigues, C. E. C.; Meirelles, A. J. A. Extraction of Free Fatty Acids from Peanut Oil and Avocado Seed Oil: Liquid–Liquid Equilibrium Data at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data***2008**, *53*, 1698–1704.
- (20) Rodrigues, C. E. C.; Antoniassi, R.; Meirelles, A. J. A.. Equilibrium Data for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data***2003**, *48*, 367–373.
- (21) Thomopoulos, C. Méthode de désacidification des huiles par solvant sélectif. *Rev. Fr. Corps Gras***1971**, *18*, 143–150.

- (22) Rodrigues, C. E. C.; Filipini, A.; Meirelles, A. J. A. Phase Equilibrium for Systems Composed by High Unsaturated Vegetable Oils + Linoleic Acid + Ethanol + Water at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data***2006**, *51*, 15–21.
- (23) Gonçalves, C. B.; Batista, E.; Meirelles, A. J. A. Liquid–Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15K. *J. Chem. Eng. Data***2002**, *47*, 416–420.
- (24) Rodrigues, C. E. C.; Pessoa Filho, P. A.; Meirelles, A. J. A. Phase equilibrium for the system rice bran oil + fatty acids + ethanol + water +  $\gamma$  oryzanol + tocopherols. *Fluid Phase Equilib.***2004**, *216*, 271–283.
- (25) Batista, E.; Monnerat, S.; Kato, K.; Stragevich, L.; Meirelles, A. J. A. Liquid–Liquid Equilibrium for Systems of Canola oil, Oleic acid, and Short Chain Alcohols. *J. Chem. Eng. Data***1999**, *44*, 1360–1364.
- (26) Shah, K. J.; Venkatesan, T. K. Aqueous Isopropyl Alcohol for Extraction of Free Fatty Acids from Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.***1989**, *66*, 783–787.
- (27) Kim, S.; Kim, C.; Cheigh, H.; Yoon, S. Effect of Caustic Refining, Solvent Refining and Steam Refining on the Deacidification and Color of Rice Bran Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.***1985**, *62*, 1492–1495.
- (28) Rodrigues, C. E. C.; Peixoto, E. C. D.; Meirelles, A. J. A. Phase equilibrium for systems composed by refined soybean oil + commercial linoleic acid + ethanol + water, at 323.2K. *Fluid Phase Equilib.***2007**, *261*, 122–128.
- (29) Negi, D. S.; Sobotka, F.; Kimmel, T.; Wozny, G.; Schomacker, R. Liquid–Liquid Phase Equilibrium in Glycerol–Methanol–Methyl Oleate and Glycerol–Monoolein–Methyl Oleate Ternary Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.***2006**, *45*, 3693–3696.
- (30) Silva, C. A. S. ; Sanaiotti, G. ; Lanza, M. ; Follegatti–Romero, L. A. ; Meirelles, A. J. A. ; Batista, E. A. C. Mutual Solubility for Systems Composed of Vegetable Oil + Ethanol + Water at Different Temperatures. *J. Chem. Eng. Data***2009**, DOI: 10.1021/je900409p.
- (31) AOCS. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*, 3rd ed., vols. 1–2.; AOCS Press: Champaign 1988.

(32) Hartman, L.; Lago, R. C. A. Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl Esters from Lipids. *Lab Pract***1973**, 22, 475–476.

(33) Lanza, M.; Borges Neto, W.; Batista, E.; Poppi, R. J.; Meirelles, A. J. A. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Reactional Systems of Ethanolysis at 298.3 K. *J. Chem. Eng. Data***2008**, 53, 5–15.

(34) Antoniosi Filho, N. R.; Mendes, O. L.; Lanças, F. M. Computer Prediction of Triacylglycerol Composition of Vegetable Oils by HRGC. *Chromatographia* **1995**, 40, 557–562.

(35) Silva, L. H. M.; Coimbra, J. S.; Meirelles, A. J. A. Equilibrium Phase Behavior of Poly (Ethylene Glycol) + Potassium Phosphate + Water Two Phase Systems at Various pH and Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, 42, 398–401.

(36) IUPAC *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives*; 6th ed., Part 1 (sections I and II), Pergamon Press: New York, C. Paquot (Ed), 1979.

(37) AOCS. *Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society*, 3rd ed., vol.1; A.O.C.S. Press: Champaign 1993.

(38) Sanaiotti, G.; Coimbra, J. S. R.; Gomes, J. C.; Minim, L. A.; Liquid–Liquid Equilibrium for Systems Composed of Grape Seed Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at (283.2, 290.7, and 298.2) K. *J. Chem. Eng. Data***2008**, 53, 1492–1497.

(39) Taylor, B. N.; Kuyatt, C. E. *Guidelines for the Evaluation and Expression of Uncertainty in NIST Measurement Results*; NIST Technical Note 1297, 1994.

(40) Marcilla, A.; Ruiz, F.; García, A. N. Liquid–Liquid–Solid Equilibria of the Quaternary System Water–Ethanol–Acetone–Sodium Chloride at 25 °C. *Fluid Phase Equilib.***1995**, 112, 273–289.

(41) Rodrigues, C. E. C.; Reipert, E. C. D.; Souza, A. F.; Pessôa Filho, P. A.; Meirelles, A. J. A. Equilibrium Data for Systems Composed by Cottonseed Oil + Commercial Linoleic Acid + Ethanol + Water + Tocopherols at 298.2K. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, 238, 193–203.

(42) Gonçalves, C. B.; Meirelles, A. J. A. Liquid–Liquid Equilibrium Data for the System Palm Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 318.2K. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, *221*, 139–150.

(43) Stragevitch, L.; d’Ávila, S. G. Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid–Liquid Equilibrium Data. *Braz. J. Chem. Eng.* **1997**, *14*, 41–52.

(44) Treybal, R. E. *Liquid Extraction*, 2nd ed.; McGraw Hill: New York, 1963.

(45) Godfrey J. C.; Slater, M. J. *Liquid–liquid Extraction Equipment*; John Wiley & Sons: Chichester, 1994.

(46) Whitman, W. G. Preliminary Experimental Confirmation of the Two–Film Theory of Gas Absorption. *Che. Metal Eng.* **1923**, *29*, 146–148.

(47) Cuevas, M. S.; Rodrigues, C. E. C.; Meirelles, A. J. A. Effect of Solvent Hydration and Temperature in the Deacidification Process of Sunflower Oil Using Ethanol. *J. Food Eng.* **2009**, *95*, 291–297.

The authors wish to acknowledge FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, Processes 08/56258–8, 05/53095–2, and 04/09591–2,), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, scholarship and process 306250/2007–1), and CAPES/PNPD (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior/Programa Nacional de Pós–Doutorado) for their financial support.



## **CAPÍTULO 6**

### ***Capítulo 6 – Influência da Temperatura sobre o Equilíbrio Líquido–Líquido de Sistemas Compostos por Biodiesel de Macaúba (*Acrocomia aculeata*) + Etanol + Água***

César A. S. da Silva; Guilherme Sanaïotti; Rodrigo C. Basso, Marcelo Lanza; Antonio J. A.  
Meirelles; Eduardo A. C. Batista<sup>\*\*</sup>

---

<sup>\*\*</sup>Trabalho Publicado no XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, 2010, Foz do Iguaçu-PR, Brasil, 2010.





## Resumo

O objetivo deste trabalho foi determinar dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários de interesse na purificação de ésteres etílicos (biodiesel), obtido através da transesterificação alcalina do óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata*). Os sistemas analisados foram compostos por biodiesel de macaúba + etanol + água, em uma faixa de temperatura de 25 a 45 °C. De acordo com os resultados, o aumento da temperatura, dentro da faixa estudada, não contribuiu para a redução no tamanho da região bifásica. Para avaliar a qualidade dos dados experimentais, o cálculo do desvio de massa por componente em cada sistema foi realizado, obtendo para o biodiesel de macaúba valores de (0,01 a 0,08) %, para o etanol de (0,03 a 0,48) % e para água valores de (0,08 a 0,15) %, verificando assim, a boa qualidade dos dados obtidos.

## 6.1. Introdução

A transesterificação (também chamada de alcoólise) é a reação de um triacilglicerol (óleo ou gordura) com álcool formando ésteres e glicerol, como subproduto. Entre os alcoóis, o mais utilizado é o metanol, entretanto, o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de etanol, oriundo de fonte renovável e este é um fator que estimula estudos de seu uso em substituição ao metanol.<sup>1</sup> Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser catalisada por ácidos, bases ou enzimas. A reação ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino do que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos.<sup>2,3</sup>

Entre as espécies produtoras de óleo existentes no Brasil, a macaúba (*Acronomia aculeata*), denominada dendê mineiro, poderá num futuro próximo ser uma importante espécie usada para a produção de biodiesel. A macaúba produz dois tipos de óleos: óleo da polpa usado para combustíveis (biodiesel) e fábricas de sabão e óleo da amêndoa utilizado na indústria de cosméticos e para alimentação humana. Embora com um potencial menor que da soja para produzir óleo, a macaúba ganha pelo volume que pode passar de 30 toneladas de biomassa por hectare, o que resultaria em cerca de 5 mil litros de biodiesel por hectare. Trabalhos realizados na região de Esmeraldas – MG pelo CETEC–MG nos anos 80 apontaram para estimativas de produção de óleo, com 4 a 5 anos pós-plantio, entre 1500 e

5000 kg/ha para simulações que compreendem plantios de 100 a 216 palmeiras por hectare, respectivamente.<sup>4</sup> O teor de óleo de macaúba das amostras coletadas na mesma região foi de 22,9 % no fruto fresco e 34,3 % no fruto desidratado. A macaúba permite a possibilidade de consórcio com outras oleaginosas (pinhão manso, mamona, amendoim), além de produzir grande volume de torta, com resíduos ricos em proteína e energia. O aproveitamento do endocarpo para a produção de carvão ativo contribuirá para a diversificação da linha de produtos e redução do custo do preço do óleo.<sup>5</sup>

A reação de transesterificação começa com a separação das fases oleosa e alcoólica, e no final dessa reação, a mistura, se separada por decantação, é formada principalmente por uma fase superior rica em éster e uma fase inferior rica em glicerol. A purificação industrial do biodiesel da fase superior é feita por lavagem do produto com água, seguido de filtração e secagem. Na lavagem são retirados resíduos solúveis em água, tais como o catalisador, o excesso do álcool utilizado na reação, a glicerina livre residual, além de sais de ácidos graxos; tri, di e monoacilgliceróis. No entanto, há muitas desvantagens para o emprego desse método, incluindo, aumento no custo e tempo de produção, além da produção de efluentes líquidos tóxicos.<sup>6</sup> Neste sentido, com o objetivo geral de melhor caracterizar esse processo, dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários formados por biodiesel do óleo da polpa de macaúba (*Acronomia aculeata*) + etanol + água, foram determinados experimentalmente a temperaturas de (25,0; 35,0 e 45,0) °C. O efeito do catalisador básico e da glicerina residual no equilíbrio não foi estudado em razão da baixa concentração desses na mistura.

## **6.2. Materiais e Métodos**

### **6.2.1 Reagentes**

O solvente utilizado neste trabalho foi o etanol anidro p.a. (Merck, Alemanha), com pureza de 99,9 %. Óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata*) foi gentilmente cedido pela Paradigma Óleos Vegetais Ltda. (Jaboticatubas/MG, Brazil). Cromatografia gasosa foi usada para determinar a composição em ácidos graxos do óleo de polpa de macaúba, de acordo com a metodologia oficial (1–62) da AOCS.<sup>7</sup> A composição dos ácidos graxos presentes no óleo da polpa de macaúba consistiu de ácido palmítico ( $w = 0.207$ ), ácido palmitoléico ( $w = 0.040$ ), ácido esteárico ( $w = 0.027$ ), ácido oléico ( $w = 0.563$ ), ácido

linoléico ( $w = 0.146$ ), ácido linolênico ( $w = 0.010$ ), e traços de outros ácidos. Desta composição em ácidos graxos foi possível determinar a massa molar média do óleo de polpa de macaúba, sendo o valor obtido de  $864,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### 6.2.2. Equipamentos e Procedimento

*Reação de transesterificação para obtenção dos ésteres etílicos:* A reação de transesterificação foi realizada em um balão de fundo chato com capacidade de 2 L, sendo a mistura agitada com um agitador magnético (Ika Werke, model RH-KT/C, Staufen, Alemanha). A esse balão foram adicionados 500,0 g do óleo de polpa de macaúba, 160,0 g de etanol e 4,1 g de hidróxido de potássio (equivalente a 0,8 % da massa do óleo), mantendo-se uma razão estequiométrica óleo/álcool de 1:6. Para fins de controle, este momento foi adotado como o tempo zero da reação. A mistura foi agitada por 4 h para garantir a completa transesterificação do óleo. Foi possível observar o andamento da reação devido ao brusco escurecimento da mistura e, em seguida, o retorno a uma coloração original, mais clara. A mistura reacional foi colocada em um decantador com capacidade para 2 L. Após a decantação e separação, a fase superior, contendo o éster, foi lavada com uma solução aquosa de ácido acético para neutralizar o KOH remanescente e retirar eventuais traços de álcool ou glicerina. A ausência do catalisador básico no biodiesel pôde ser confirmada através da análise da água de lavagem com indicador fenolftaleína 1 %. Para remoção dos traços de umidade, o biodiesel foi filtrado utilizando-se sulfato de sódio anidro.

*Determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido:* Para a determinação dos dados foram utilizadas as células de equilíbrio sugeridas por Silva et al.<sup>8</sup> A composição global da mistura foi previamente determinada, sendo cada componente pesado em balança analítica (Precisa, modelo XT220A, Suécia), precisão de  $\pm 0.0001 \text{ g}$ , e colocados em contato na célula de equilíbrio. A quantidade a ser alimentada de cada componente foi calculada com o objetivo de garantir que a mistura esteja localizada na região bifásica. A mistura foi agitada vigorosamente por pelo menos 20 minutos com um agitador magnético, e a temperatura controlada por um banho termostático (Cole Parmer, modelo 12101-55, Chicago, EUA), precisão de  $\pm 0.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Após este tempo, deixou-se em repouso para se obter a separação completa das fases. Após a separação e o estabelecimento do equilíbrio, com

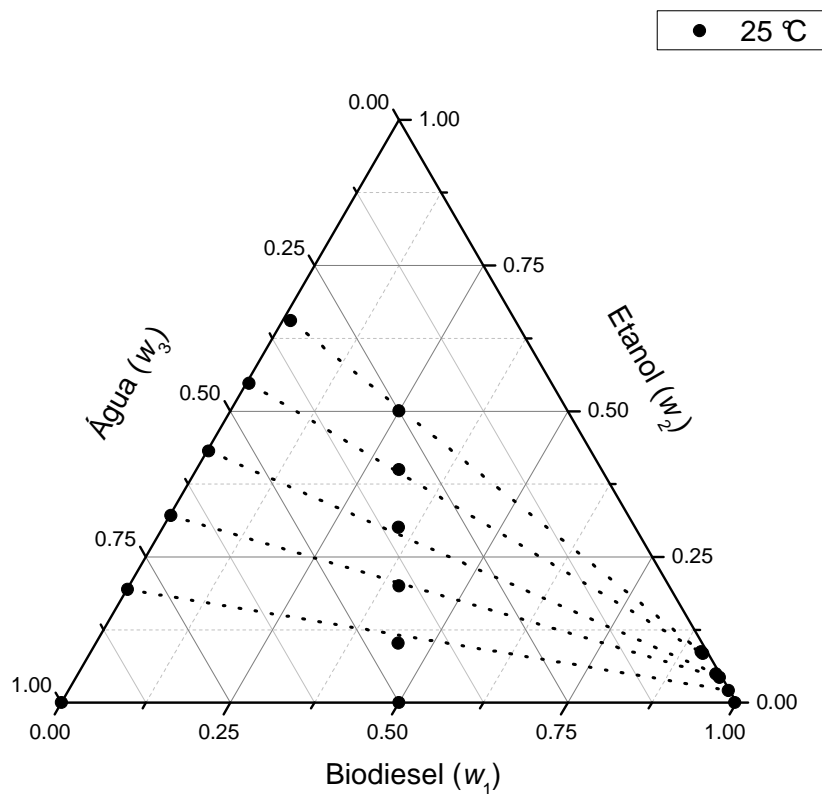
um tempo de espera de 16 horas, as amostras das duas fases foram coletadas usando seringas. A concentração de água presente nas fases foi determinada por Karl Fisher, de acordo com o método oficial 23–55 da AOCS.<sup>9</sup> O solvente foi evaporado em uma estufa de circulação forçada (Marconi, modelo MA 035/3, Piracicaba/SP, Brasil), à pressão atmosférica e à temperatura de 60 °C, até que a mistura alcançasse uma massa constante. A concentração do biodiesel foi então determinada por diferença. Neste trabalho, todas as medidas foram feitas em triplicata.

*Cálculo dos Desvios no Balanço de Massa das Fases:* O procedimento desenvolvido por Marcilla et al.<sup>10</sup>, e adaptado por Rodrigues et al.<sup>11</sup>, foi utilizado para testar a validade dos resultados dos experimentos de equilíbrio. O mesmo consistiu em calcular as massas das duas fases líquidas e comparar a sua soma ao valor real da massa total utilizada no experimento, fornecendo um desvio relativo para cada ponto de mistura global.

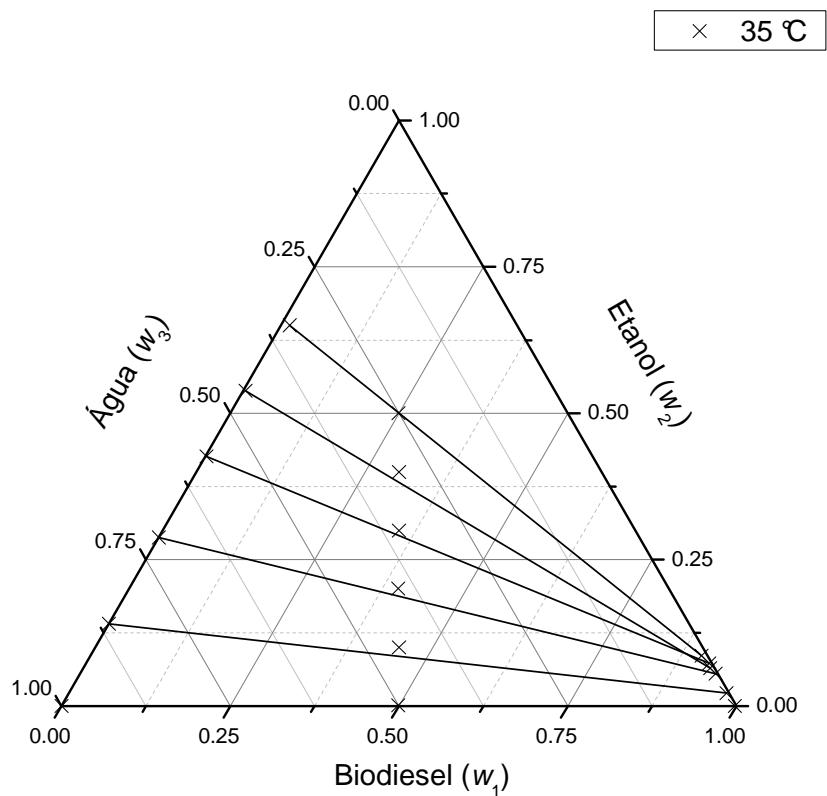
### **6.3. Resultados e Discussão**

As Figuras 6.1–6.3 mostram os pontos experimentais e as *tie-lines* (linhas de amarração) para os sistemas estudados. Os diagramas de equilíbrio líquido–líquido estão representados em coordenadas triangulares.

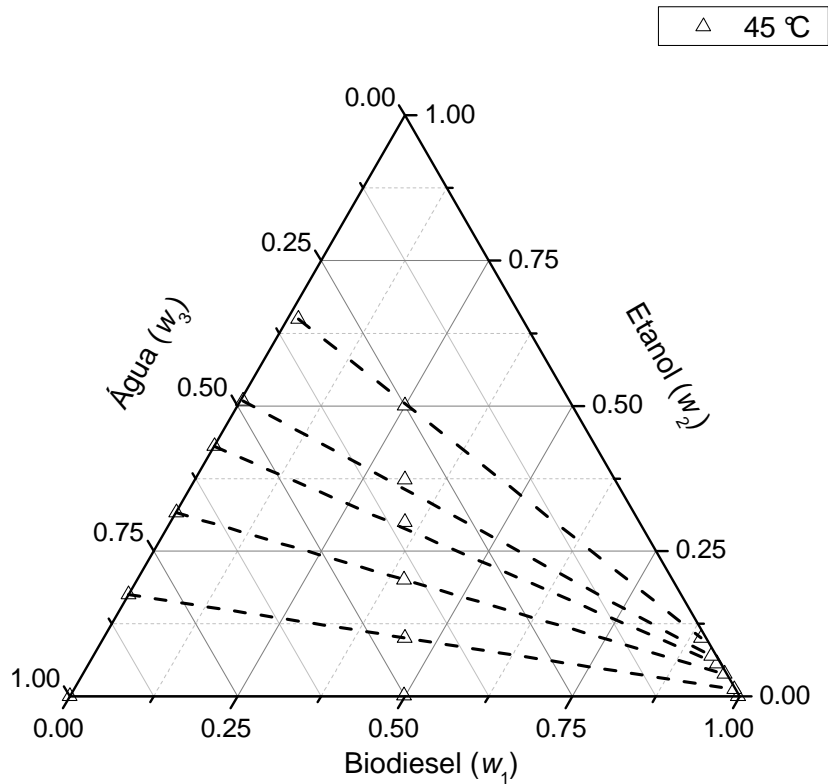
Os resultados experimentais foram também avaliados por meio dos desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio de acordo com o procedimento desenvolvido por Marcilla et al.<sup>10</sup> Os desvios no balanço de massa para os componentes variaram de (0,01 a 0,08) % para o biodiesel do óleo de polpa de macaúba, (0,03 a 0,48) % para o etanol e (0,08 a 0,15) % para a água.



**Figura 6.1.** Sistema compostos por biodiesel do óleo de polpa de macaúba (1) + etanol (2) + água (3) a 25 °C.

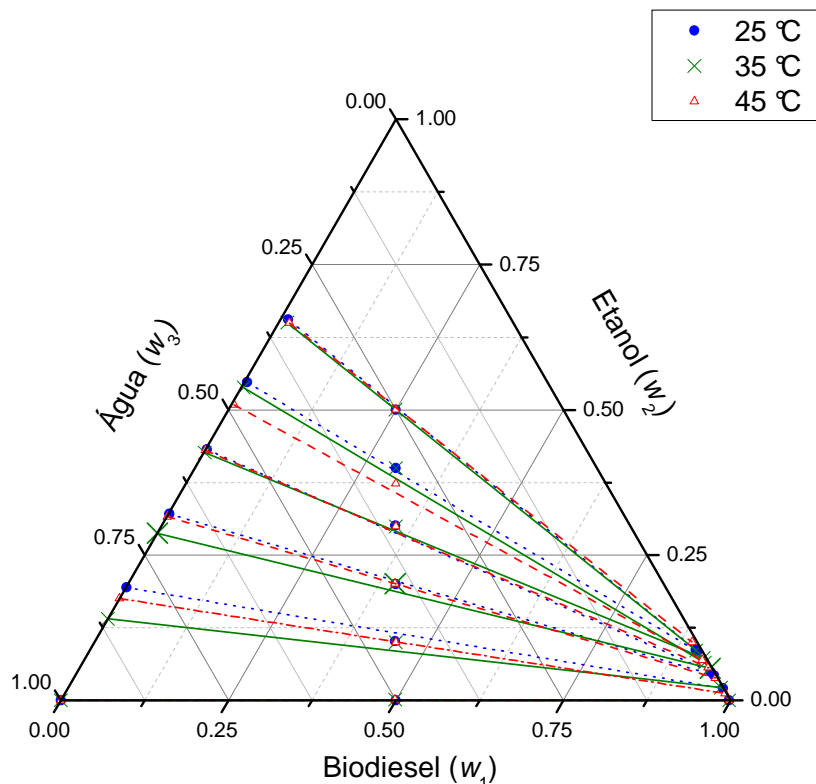


**Figura 6.2.** Sistema composto por biodiesel do óleo de polpa de macaúba (1) + etanol (2) + água (3) a 35 °C.



**Figura 6.3.** Sistema composto por biodiesel do óleo de polpa de macaúba (1) + etanol (2) + água (3) a 45 °C.

Na Figura 6.4, os três diagramas de equilíbrio líquido-líquido foram sobrepostos, com o propósito de observar o efeito da temperatura sobre as fases. De acordo com a figura, o aumento da temperatura, dentro da faixa estudada, não contribuiu para a redução no tamanho da região bifásica.



**Figura 6.4.** Efeito da temperatura sobre os sistemas compostos por biodiesel do óleo de polpa de macaúba (1) + etanol (2) + água (3) a diferentes temperaturas: ●, 25 °C; ×, 35 °C; ▲, 45 °C.

#### 6.4. Conclusão

Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por biodiesel do óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata*) + etanol + água foram determinados experimentalmente nas temperaturas de (25,0; 35,0 e 45,0) °C. De acordo com os resultados, o aumento da fração mássica de etanol presente no sistema favoreceu levemente a miscibilidade dos componentes presentes no processo de purificação do biodiesel. Porém a diminuição da temperatura, dentro da faixa estudada, não contribuiu para a diminuição da solubilidade do sistema. Assim, a lavagem do biodiesel pode ser feita próxima à temperatura ambiente, sem a necessidade de um consumo de energia para o controle de temperatura.



## 6.5. Referências Bibliográficas

- (1) Lima, J. R. O.; Silva, R. B.; Silva, C. C. M.; Santos, L. S. S.; Santos Jr., J. R.; Moura, E.M.; Moura, C. V. R. Biodiesel de Babaçu (*Orbignya sp.*) Obtido por via Etanólica. *Quím. Nova* **2007**, 30 (3), 600–603.
- (2) Encinar, J.M.; Gonzalez, J.F.; Rodrigues–Reinares, A. Ethanolysis of Used Frying Oil. Biodiesel Preparation And Characterization. *Fuel Process. Tech.* **2007**, 88, 513–522.
- (3) Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico–Química e Consumo em Gerador de Energia. *Quím. Nova* **2005**, 28 (1), 19–23.
- (4) Martins, H; Teixeira, L.C.; Oliveira, A.M. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: relatório técnico final. *CETEC* **1983**, 2, 145–163
- (5) Teixeira, L. C. Produção de Biodiesel. *Informe Agropecuário* **2005**, 26, 79–86.
- (6) Leung, D.Y.C.; Wu, X.; Leung, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy* **2010**, 87, 1083–1095.
- (7) AOCS. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 3rd ed.; AOCS Press: Champaign 1988, v. 1–2.
- (8) Silva, L. H. M., Coimbra, J. S. R., Meirelles, A. J. A. Equilibrium Phase Behavior of Poly(ethylene glycol) + Potassium Phosphate + Water Two Phase Systems at Various pH and Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, 42, 398–401.
- (9) AOCS. Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society, 3rd ed.; AOCS Press: Champaign, IL, 1993; v. 1
- (10) Marcilla, A.; Ruiz, F.; García, A. N. Liquid–Liquid–Solid Equilibria of the Quaternary System Water–Ethanol–Acetone–Sodium Chloride at 25 °C. *Fluid Phase Equilib.* **1995**, 112, 273–289.
- (11) Rodrigues, C. E. C.; Reipert, E. C. D.; Souza, A. F.; Pessoa Filho, P. A.; Meirelles, A. J. A. Equilibrium Data for Systems Composed by Cottonseed Oil + Commercial Linoleic Acid + Ethanol + Water + Tocopherols at 298.2K. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, 238, 193–203.



## **CAPÍTULO 7**

### ***Capítulo 7 – Liquid–Liquid Equilibrium Data in Biodiesel Production by Transesterification of Macauba (*Acronomia aculeate*) Pulp Oil with Ethanol***

César A. S. da Silva; Guilherme Sanaïotti; Rodrigo Basso; Antonio J. A. Meirelles;

Eduardo A. C. Batista<sup>††</sup>

---

<sup>††</sup>Trabalho a ser submetido na revista *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011.



## Abstract

This work presents experimental liquid–liquid equilibrium data for systems of interest in vegetable oil refining and biodiesel production. Initially, the influence of the deacidification by solvent extraction on systems composed of macauba (*Acrocomia aculeata*) pulp oil + oleic acid + ethanol + water at (298.15, 303.15, and 308.15) K was studied. The results indicated that the solvent selectivity and oleic acid distribution coefficient were more affected by water content in the alcoholic solvent than by temperature. In the second part of this work, equilibrium data for systems of interest in alcohol recovery and biodiesel product purification were measured. These systems were composed of macauba biodiesel (produced by transesterification of macauba pulp oil with ethanol, using KOH as a homogeneous catalyst) + ethanol + glycerol at 298.15 K. The biodiesel and glycerol were partially soluble in each other; however, the solubility of biodiesel in the glycerol phase was slightly greater than that of glycerol in the biodiesel phase. The liquid–liquid equilibrium experimental data were correlated using the NRTL model. For all these systems, the global deviations between calculated and experimental data were lower than 0.8 %, showing the good descriptive quality and applicability of the NRTL model in liquid–liquid analysis.

## 7.1 – Introduction

Biodiesel is a non-toxic, biodegradable, renewable fuel that can be produced from a range of organic feedstock including fresh or waste vegetable oils, animal fats, and oilseed plants.<sup>1</sup> The commonly used method for production of biodiesel is the transesterification. This method is a chemical reaction between triacylglycerol and alcohol in the presence of a catalyst, producing a mixture of fatty acids alkyl esters and glycerol.<sup>2</sup> Taking into account the reversibility of the transesterification reaction, an excess of alcohol is required in order to enhance biodiesel conversion, where glycerol is formed as a by-product of this reaction. The separation of the transesterification reaction products is then greatly facilitated by the formation of two immiscible liquid phases: a heavy one containing nearly all of the glycerol and a light one containing nearly all of the biodiesel, with the excess alcohol being distributed between these two phases.<sup>3</sup>

Commonly used alcohols include methanol, ethanol, propanol and butanol. However, the yield of biodiesel is independent of the type of alcohol used and its selection depends on

cost and performance.<sup>4</sup> Among possible alcohols, methanol is usually chosen due to its low cost.<sup>5</sup> Nevertheless, ethanol can be produced from sugars and starches, in which case the biodiesel made from it derives exclusively from renewable materials.<sup>6</sup>

A variety of vegetable oils can be used to produce biodiesel. These include virgin vegetable oils and waste vegetable oils.<sup>7</sup> Among several vegetable oils available, the Macauba (*Acrocomia aculeata*) oil has been regarded as an interesting option to produce biodiesel in Brazil, since this palm is highly productive and its fruits can generate more than 5000 kg of oil per hectare.<sup>8</sup> Macauba is a palm widely distributed in the American continent including Mexico, Antilles, Brazil, Argentina, Uruguay and Paraguay, which is adapted to different environments, including cooler subtropical and drier semiarid ecosystem.<sup>8</sup> Following maturation, the semi-fibrous pulp of macauba is edible, has a characteristic sweet flavor,<sup>9,10</sup> and contains yellowy red oil that can be used to produce edible oil.<sup>11</sup>

The conventional catalysts used are acid and alkali catalysts depending upon the nature of the oil used for biodiesel production. The choice between acid or alkali catalysts depends on the free fatty acids (FFA) and moisture contents in the raw oil.<sup>4</sup> The FFA content greater than 1.0 % leads to extensive soap formation, encumbering further purification steps and decreasing biodiesel yield.<sup>12</sup> Several studies have shown that liquid-liquid extraction (LLE) using ethanol can be used as alternative route in obtaining vegetable oils with acceptable levels of free fatty acids (FFA).<sup>13-20</sup> In our previous work, we verified that the deacidification of *Jatropha curcas* oil by LLE, using aqueous ethanol as solvent, allowed the extraction of FFA with a slight loss of neutral oil, making the extraction process more economic and capable to be used for biodiesel production.<sup>21</sup>

Thus, the objective of this work was to determine the liquid-liquid equilibrium data for fatty systems of interest in biodiesel production. The first part presents experimental data of systems composed of macauba (*Acrocomia aculeata*) pulp oil + oleic acid + ethanol + water at (298.15, 303.15, and 308.15) K. The effect of different temperatures on solvent selectivity and distribution coefficients of FFA for such systems was investigated. The second section reports the equilibrium data found during the recovery of the final products, which exist in two separate phases, a heavy one containing nearly all of the glycerol and a light one containing nearly all of the biodiesel.<sup>3</sup> These systems were composed of macauba

biodiesel (produced by transesterification of macauba pulp oil with ethanol, using KOH as a homogeneous catalyst) + ethanol + glycerol at 298.15 K. The experimental data were correlated with the non-random two liquid (NRTL) model, with the estimation of binary interaction parameters.

## 7.2 – Experimental Section

**Materials.** Crude macauba (*Acrocomia aculeata*) pulp oil was kindly supplied by Paradigma Óleos Vegetais Ltda (Jaboticatubas/MG, Brazil). The crude oil was submitted to a prior deacidification treatment in the laboratory and was qualified as semiprocessed oil. Commercial oleic acid was purchased from Merck, with a mass fraction purity of 0.73.

All fatty reagents used in this work were analyzed by gas chromatography for quantification of fatty acid methyl esters, according to the official method (1–62) of the AOCS.<sup>22</sup> Prior to chromatographic analysis, the fatty samples were prepared in the form of methyl esters, according to the method of Hartman and Lago.<sup>23</sup> The chromatographic analyses were carried out using a capillary gas chromatography system under the same experimental conditions shown in previous work of our research group.<sup>24</sup> The fatty acid compositions of the vegetable oil and oleic acid are presented in Table 7.1, from which the probable triacylglycerol composition of the macauba oil could be determined (Table 7.2) using the algorithm suggested by Antoniosi Filho et al.<sup>25</sup> To calculate the probable triacylglycerol composition, the quantities of trans isomers were added with their respective cis isomers. In Table 7.2, the main triacylglycerol represents the component with the greatest composition in the isomer set with  $x$  carbons and  $y$  double bonds. Using the results shown in Table 7.2, the average molar mass of the macauba oil was calculated, obtaining a value of  $864.7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . The average molar mass of the oleic acid was estimated from the fatty acid composition shown also in Table 7.1. The obtained value for the average molar mass of the oleic acid was  $277.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Anhydrous ethanol was purchased from Merck (Germany), with mass fraction purity greater than 0.99. The hydrated ethanol solvents with water mass fractions of (0.06 and 0.12) were then prepared by the addition of deionized water (Milli-Q, Millipore) to the anhydrous ethanol. Glycerol was analytical reagent and was also purchased from Merck (Germany).

**Table 7.1. Fatty Acid Compositions of Macauba Oil and Oleic Acid**

fatty acids	symbol	Cx:y <sup>b</sup>	<i>M</i> <sup>a</sup>	Macauba oil		oleic acid	
			g·mol <sup>-1</sup>	100 <i>x</i>	100 <i>w</i>	100 <i>x</i>	100 <i>w</i>
decanoic	C	C10:0	172.26			0.37	0.23
dodecanoic	L	C12:0	200.32	0.04	0.03	3.22	2.33
tetradecanoic	M	C14:0	228.38	0.07	0.06	0.89	0.73
hexadecanoic	P	C16:0	256.43	22.22	20.69	7.00	6.48
<i>cis</i> -hexadec-9-enoic	Po	C16:1	254.42	4.33	4.00	0.07	0.06
heptadecanoic	Ma	C17:0	270.45	0.09	0.09	0.04	0.04
<i>cis</i> -heptadec-9-enoic	Mg	C17:1	268.43	0.12	0.12	0.04	0.04
octadecanoic	S	C18:0	284.49	2.65	2.74	2.21	2.27
<i>cis</i> -octadec-9-enoic	O	C18:1	282.47	54.82	56.27	71.05	72.45
<i>trans</i> -9-octadecenoic		C18:1T <sup>c</sup>	282.47			0.91	0.93
<i>cis,cis</i> -octadeca-9,12-dienoic	Li	C18:2	280.45	14.31	14.58	12.83	12.99
<i>trans,trans</i> -octadeca-9,12-dienoic	Le	C18:2T <sup>c</sup>	278.44			0.65	0.65
<i>all-cis</i> -octadeca-9,12,15-trienoic		C18:3	278.44	1.03	1.04	0.11	0.11
<i>all-trans</i> -octadeca-9,12,15-trienoic		C18:3T <sup>c</sup>	278.44			0.10	0.10
icosanoic	A	C20:0	312.54	0.16	0.18	0.13	0.15
<i>cis</i> -icos-9-enoic	Ga	C20:1	310.52	0.07	0.08	0.30	0.34
docosanoic	Be	C22:0	340.59	0.05	0.06	0.04	0.05
tetracosanoic	Lg	C24:0	368.65	0.04	0.06	0.04	0.05

<sup>a</sup>*M* = molar mass. <sup>b</sup>Cx:y, *x* = number of carbon and *y* = number of double bonds. <sup>c</sup> Trans isomers.



**Table 7.2. Probable Triacylglycerol Composition of Macauba Oil**

main TAG <sup>b</sup>	group	$M^a$	composition	
		$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	100 $x$	100 $w$
PPP	48:0 <sup>c</sup>	807.33	0.98	0.91
PPoP	48:1	805.32	0.62	0.57
POP	50:1	833.37	7.85	7.56
PPoO	50:2	831.35	5.06	4.86
PPoLi	50:3	829.34	1.24	1.19
POS	52:1	861.42	2.00	1.99
POO	52:2	859.41	21.20	21.09
POLi	52:3	857.39	14.62	14.49
PoOLi	52:4	855.38	4.17	4.13
PoLiLi	52:5	853.36	0.61	0.60
SOO	54:2	887.46	2.75	2.82
OOO	54:3	885.45	19.25	19.73
OOLi	54:4	883.43	14.19	14.50
OLiLi	54:5	881.41	4.63	4.72
OLiLe	54:6	879.40	0.83	0.84

<sup>a</sup> $M$  = molar mass. <sup>b</sup> Groups with a total triacylglycerol (TAG) composition lower than 0.5 % were ignored. <sup>c</sup> $x:y$ ,  $x$  = number of carbons (except carbons of glycerol);  $y$  = number of double bonds.

### ***Apparatus and Procedures***

**(a) Preparation of macauba biodiesel:** The transesterification reaction was performed in a flat-bottomed flask with a capacity of 2.0 L. In this flask were added 500.0 g of macauba pulp oil, 160.0 g of anhydrous ethanol and 4.1 g potassium hydroxide (0.8 % in mass fraction of oil), maintaining a stoichiometric ratio oil to alcohol 1:6. For control purposes, this moment was taken as zero time of reaction. The mixture was stirred with a magnetic stirrer (Ika Werke, model RH-KT/C, Staufen, Germany) for 4 h to ensure complete transesterification of the oil. It was possible to observe the progress of the reaction due to the sudden darkening of the mixture and then a return to original color, clearer. The reaction mixture was placed in a decanting funnel, with a capacity of 2.0 L, where the mixture was allowed to separate at ambient temperature. After decantation and separation, the upper phase containing the ester was washed with an aqueous solution of acetic acid to neutralize the KOH and remove any remaining traces of alcohol or glycerin. The absence of basic catalyst in the biodiesel could be confirmed by analyzing the wash water with 1.0 % phenolphthalein indicator. To remove moisture, biodiesel was filtered using sodium

sulphate. Finally, the product was distilled under vacuum condition (at 78.7 kPa and 388.15 K) to remove water and ethanol traces for further use. This resulted in a clear light liquid. The compositions of the esters were analyzed by gas chromatography under the same experimental conditions as mentioned in materials section. It corresponded to the full conversion of the oil shown in Table 7.1. The obtained value for the average molar mass of the macauba pulp oil biodiesel was  $303.8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**(b) Liquid–Liquid Equilibrium Data Containing Macauba Pulp Oil + Oleic Acid + Anhydrous Ethanol + Water:** Glass equilibrium cells, those described by Silva et al.,<sup>26</sup> were used for all experiments. Known quantities of each component were put in contact inside the glass cells to reach equilibrium following the same procedure described by Silva et al.<sup>21</sup>

**(c) Liquid–Liquid Equilibrium Data Containing Macauba Pulp Oil Biodiesel + Anhydrous Ethanol + Glycerol:** The components were weighted on an analytic balance (Precisa, model XT220A, Sweden), accurate to  $\pm 0.0001 \text{ g}$ . The mixtures were prepared inside the glass equilibrium cell and then vigorously agitated for 30 min; temperature was controlled with a thermostatic bath (Cole Parmer, model 12101–55, Chicago, USA), accurate to  $\pm 0.01 \text{ K}$ . After a clear and well–defined interface was formed (approximately 12 h later), samples of both the top and bottom phases were collected separately using syringes. The components contents were determined by chromatography analysis. Ethyl ester, ethanol and glycerol composition were determined in triplicate by a Perkin Elmer gas chromatographic system, Clarus 600, FID detector, with a Perkin Elmer Elite–225 capillary column (crossbond, 50 % cyanopropylmethy – 50 % phenylmethyl polysiloxane); length 30 m, internal diameter 0.25 mm and 0.25  $\mu\text{m}$  film thickness. The equipment was utilized under the following experimental conditions: injector temperature of 523.15 K; detector temperature of 523.15 K; oven temperature: initial temperature of 313.15 K, (313.15 to 333.15) K increasing at a rate of  $5.0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 333.15 K for 1.0 min, (333.15 to 473.15) K increasing at a rate of  $40.0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 473.15 K for 1.0 min; (473.15 to 503.15) K increasing at a rate of  $5.0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 503.15 K for 1.0 min; helium carrier gas:  $1.0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  for 5.0 min,  $3.0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  for 4.0 min,  $2.0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  until the end; 1:30 split; injected volume 0.4  $\mu\text{l}$ . The components were quantified through external calibration.

### Theoretical Calculations

### ***Calculation of the Deviations in the Mass Balance of the Phases***

In this work, all measurements were performed with at least three triplicates. Type A standard uncertainties<sup>27</sup> of the equilibrium data ranged from 0.0003 to 0.0011 for triacylglycerols, 0.0001 to 0.0008 for oleic acid, 0.0004 to 0.0128 for ethanol, 0.0001 to 0.0006 for water, 0.0004 to 0.0064 for macauba biodiesel, and 0.0003 to 0.0131 for glycerol, where the lowest values were attained for the lowest compositions. Results indicated good precision and repeatability of the equilibrium data.

To test the quality of the obtained results, the procedure developed by Marcilla et al.,<sup>28</sup> and previously applied for fatty systems by Rodrigues et al.<sup>29</sup> was utilized. The relative deviation ( $Er_{i,N}$ ) for the mass balance of each component ( $i$ ) in each tie line ( $N$ ) was calculated according to:

$$Er_{i,N} = \frac{\left| m_N^{OC} w_{i,N}^{OC} - (m_N^{TP} w_{i,N}^{TP} + m_N^{BP} w_{i,N}^{BP}) \right|}{m_N^{OC} w_{i,N}^{OC}} \quad (7.1)$$

where  $w_{i,N}^{OC}$  is the mass fraction of the component  $i$  associated to the overall mass composition  $m_N^{OC}$ , both being gravimetrically attained.  $m_N^{TP}$  and  $m_N^{BP}$  are, respectively, the masses of the top and bottom phases, calculated using the procedure developed by Marcilla et al.<sup>28</sup>  $w_{i,N}^{TP}$  and  $w_{i,N}^{BP}$  are the mass fractions of the component  $i$  in the top and bottom phases, experimentally determined.

The relative deviations ( $Er_{i,N}$ ) varied within the following ranges: (0.02 to 0.16) % for triacylglycerols, (1.07 to 2.27) % for oleic acid, (0.43 to 2.23) % for ethanol, (0.28 to 3.89) % for water, (0.23 to 0.41) % for macauba biodiesel, and (0.61 to 1.07) % for glycerol; being that the lowest values were obtained for the greatest compositions. The relative deviation for the overall mass balance, attained between the sum of ( $m_N^{TP} + m_N^{BP}$ ) and  $m_N^{OC}$ , was lower than 0.36 %, with an average value of 0.22 %, confirming the high quality of the experimental data.

***Thermodynamic Modeling:*** The determined experimental data were used to adjust the binary interaction parameters of the NRTL model. Mole fractions have traditionally been used in this model, but mass fractions provide a more convenient composition unit due to the large difference in the molar masses of the components. Recently, several studies have

been reported using this approach with the NRTL model.<sup>15–18, 29–32</sup> In our previous work,<sup>24</sup> the activity coefficient equations for multicomponent mixtures expressed in terms of mass fraction was shown.

The systems were considered to be composed of a single triacylglycerol with the average molar mass of macauba oil, a single ester with the average molar mass of macauba biodiesel, and a representative fatty acid with the molar mass of the oleic acid. This approach assumes that the different triacylglycerols, esters and fatty acids present in the macauba oil, macauba oil biodiesel, and the oleic acid, respectively; behave similarly in the liquid–liquid system under analysis. In this case, such compounds can be adequately replaced by a pseudocomponent with the corresponding average physical–chemical properties.

Estimation of the NRTL parameters was based on minimization of the objective composition function following the procedure developed by Stragevitch and d’Avila.<sup>33</sup> The objective function of composition and the equation defining the average deviations between the experimental and calculated compositions in both phases can be consulted in our previous work.<sup>24</sup>

### 7.3. Results and Discussion

In the present work, the following notations were given to the components used in the experiments: macauba oil (1), oleic acid (2), anhydrous ethanol (3), water (4), macauba oil biodiesel (5), and glycerol (6).

#### *Liquid–Liquid Equilibrium Data Containing Macauba Pulp Oil + Oleic Acid + Anhydrous Ethanol + Water*

Tables 7.3–7.5 present overall phase compositions and the corresponding tie lines for the systems composed of macauba oil + oleic acid + ethanol + water at different temperatures. Good alignment can be observed between phases and overall compositions. Tie lines based on experimental data were determined by linear regression of each corresponding set of overall, oil, and alcoholic phase compositions. Determination coefficients ( $R^2$ ) higher than 0.98 were obtained for all tie lines, indicating good alignment between the experimental data.

The adjusted parameters of the NRTL models are shown in Table 7.6. Average deviations between experimental and calculated compositions in both phases are shown in Table 7.7.

**Table 7.3. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Systems of Macauba oil (1) + Oleic Acid (2) + Ethanol (3) + Water (4) at 298.15 K**

100 $w_{4s}^a$	overall composition				alcoholic phase				oil phase			
	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_4$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_4$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_4$
0.00	49.99	0.00	50.01		6.10	0.00	93.90		85.67	0.00	14.33	
	47.99	2.00	50.01		7.50	2.30	90.20		81.37	1.66	16.97	
	47.00	3.00	50.00		8.44	3.41	88.15		79.39	2.49	18.12	
	45.99	4.01	50.00		9.15	4.50	86.35		77.22	3.33	19.45	
	44.99	5.01	50.00		10.60	5.53	83.87		75.25	4.16	20.59	
	44.00	6.00	50.00		11.82	6.60	81.58		72.86	5.04	22.10	
	42.49	7.50	50.01		14.42	8.27	77.31		68.28	6.58	25.14	
6.00	50.00	0.00	47.00	3.00	1.47	0.00	92.37	6.16	91.86	0.00	7.90	0.24
	48.00	2.01	46.99	3.00	1.52	2.22	90.25	6.01	88.75	1.98	8.98	0.29
	46.00	4.00	47.00	3.00	1.54	4.25	88.11	6.10	85.57	4.13	9.95	0.35
	44.00	6.00	47.00	3.00	2.20	6.23	85.65	5.92	82.41	6.00	11.18	0.41
	41.01	9.00	46.99	3.00	3.52	9.23	81.77	5.48	77.56	8.61	13.30	0.53
	38.00	12.00	47.00	3.00	4.04	12.19	78.32	5.45	72.04	11.51	15.81	0.64
	35.13	14.66	47.08	3.13	6.70	15.02	73.04	5.24	66.62	13.81	18.65	0.92
12.00	50.00	0.00	44.01	5.99	0.52	0.00	86.91	12.57	94.22	0.00	5.49	0.29
	47.98	2.00	44.01	6.01	0.43	1.60	85.59	12.38	91.46	2.19	6.00	0.35
	45.98	4.01	44.00	6.01	0.60	3.18	84.10	12.12	87.95	4.38	7.22	0.45
	43.98	6.00	44.01	6.01	0.86	4.80	82.42	11.92	84.85	6.48	8.14	0.53
	40.94	9.03	44.02	6.01	1.22	7.47	79.63	11.68	79.46	9.95	9.88	0.71
	38.03	11.94	44.02	6.01	1.66	10.15	76.80	11.39	74.29	13.10	11.72	0.89
	35.01	14.97	44.01	6.01	2.38	13.09	73.55	10.98	69.23	16.15	13.51	1.11

<sup>a</sup> $w_{4s}$ : water mass fraction in the alcoholic solvent.

**Table 7.4. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Systems of Macauba oil (1) + Oleic Acid (2) + Ethanol (3) + Water (4) at 303.15 K**

100 $w_{4s}^a$	overall composition				alcoholic phase				oil phase			
	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_4$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_4$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_4$
0.00	50.00	0.00	50.00		7.37	0.00	92.63		83.43	0.00	16.57	
	47.99	2.00	50.01		8.81	2.42	88.77		79.38	1.73	18.89	
	47.00	3.00	50.00		10.07	3.65	86.28		77.05	2.68	20.27	
	46.00	4.00	50.00		11.39	4.69	83.92		74.77	3.52	21.71	
	45.00	5.00	50.00		12.16	5.66	82.18		72.35	4.39	23.26	
	43.99	6.01	50.00		13.88	6.74	79.38		70.07	5.28	24.65	
	42.50	7.50	50.00		17.38	8.19	74.43		64.36	6.68	28.96	
6.00	49.96	0.00	47.06	2.98	1.88	0.00	91.78	6.34	90.93	0.00	8.80	0.27
	45.96	4.11	46.93	3.00	2.79	4.05	87.27	5.89	84.61	3.77	11.20	0.42
	42.53	5.79	48.58	3.10	3.19	5.78	85.22	5.81	82.18	5.35	12.00	0.47
	40.98	9.00	47.02	3.00	3.82	9.27	81.35	5.56	75.96	8.73	14.69	0.62
	38.01	12.00	46.99	3.00	5.48	12.56	76.76	5.20	70.54	11.46	17.22	0.78
12.00	50.01	0.00	43.99	6.00	0.72	0.00	87.29	11.99	95.93	0.00	3.62	0.45
	44.17	3.86	45.73	6.24	0.53	3.64	83.90	11.93	87.52	4.26	7.72	0.50
	43.98	6.02	44.00	6.00	1.20	5.36	81.86	11.58	84.52	6.38	8.49	0.61
	40.93	9.12	43.95	6.00	1.43	7.66	79.65	11.26	78.57	9.87	10.81	0.75
	37.99	12.02	43.99	6.00	1.96	10.48	75.82	11.74	73.16	13.07	12.73	1.04

<sup>a</sup> $w_{4s}$ : water mass fraction in the alcoholic solvent.

**Table 7.5. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Systems of Macauba oil (1) + Oleic Acid (2) + Ethanol (3) + Water (4) at 308.15 K**

100 $w_{4s}^a$	overall composition				alcoholic phase				oil phase			
	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_4$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_4$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_4$
0.00	50.00	0.00	50.00		7.95	0.00	92.05		82.19	0.00	17.81	
	47.99	2.01	50.00		9.69	2.37	87.94		77.40	1.77	20.83	
	47.00	2.99	50.01		11.05	3.50	85.45		74.87	2.59	22.54	
	46.00	4.00	50.00		12.72	4.68	82.60		71.99	3.62	24.39	
	44.99	5.01	50.00		14.22	5.70	80.08		69.48	4.43	26.09	
	44.00	6.00	50.00		16.75	6.81	76.44		66.38	5.48	28.14	
	42.51	7.48	50.01		20.00	8.17	71.83		61.85	6.72	31.43	
6.00	49.97	0.00	47.09	2.94	2.03	0.00	91.52	6.45	90.13	0.00	9.57	0.30
	45.99	4.00	47.01	3.00	2.62	4.05	86.86	6.47	83.84	3.83	11.89	0.44
	43.99	6.02	46.99	3.00	3.22	6.15	84.31	6.32	80.29	5.75	13.35	0.61
	40.96	9.00	47.04	3.00	4.29	9.49	80.18	6.04	74.67	8.90	15.64	0.79
	38.00	12.00	47.00	3.00	6.59	12.36	75.07	5.98	68.50	11.63	18.86	1.01
12.00	50.02	0.00	43.98	6.00	0.72	0.00	86.90	12.38	93.19	0.00	6.44	0.37
	45.96	4.04	44.00	6.00	0.62	3.52	83.31	12.55	86.38	4.57	8.47	0.58
	43.98	6.03	43.99	6.00	1.18	5.35	81.13	12.34	83.75	6.34	9.23	0.68
	41.00	8.99	44.01	6.00	1.32	8.08	78.46	12.14	79.18	9.36	10.45	1.01
	37.99	12.02	43.99	6.00	2.46	10.54	74.51	12.49	72.74	12.86	13.20	1.20

<sup>a</sup> $w_{4s}$ : water mass fraction in the alcoholic solvent.

**Table 7.6. Temperature–Dependent NRTL Parameters**

pair $ij^a$	$A_{0,ij}/K$	$A_{0,ji}/K$	$A_{1,ij}$	$A_{1,ji}$	$\alpha_{ij}$
12	−9124.1	80.4	28.015	−1.134	0.6505
13	−1023.5	2260.8	5.2326	−2.909	−0.4832
14	8681.4	3365.0	−29.928	0.012	0.3086
23	2419.8	13879.0	−8.658	−48.498	0.3344
24	2321.0	10028.0	1.318	−23.571	0.0971
34	−15.3	−2161.1	0.180	7.809	−0.4627
35	3000.0	788.7			0.6803
36	223.0	−47.1			0.7000
56	1897.7	2143.2			0.2375

<sup>a</sup>macauba oil (1), oleic acid (2), anhydrous ethanol (3), water (4), macauba pulp oil biodiesel (5), and glycerol (6)

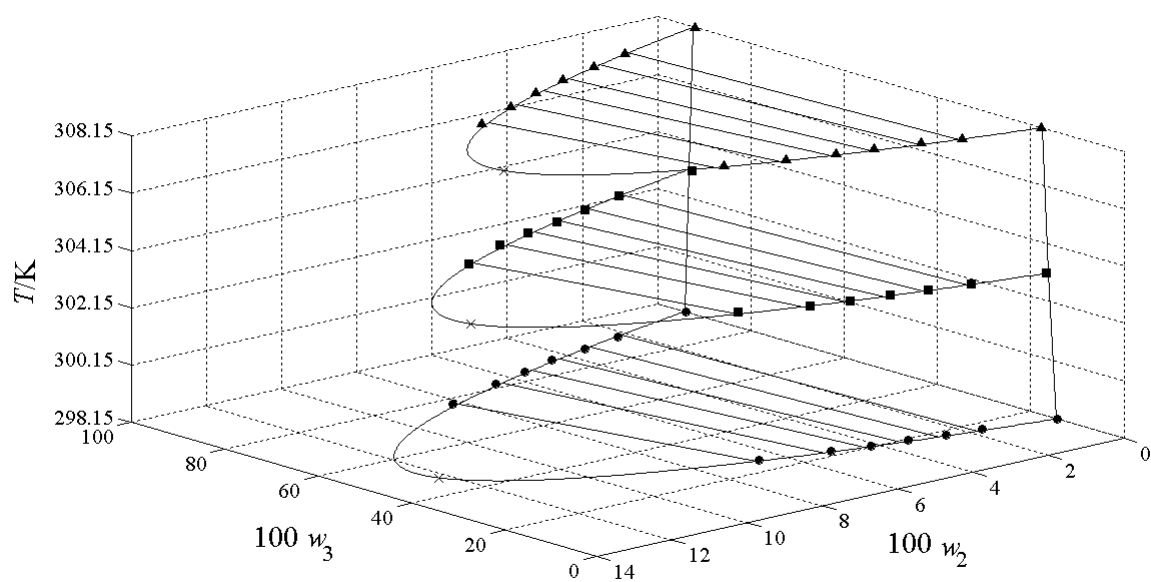
**Table 7.7. Average Deviations between the Experimental and Calculated by NRTL Phase Compositions**

Systems	$T/K$	$100 \Delta_w$
macauba pulp oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3)	298.15	0.21
	303.15	0.33
	308.15	0.29
macauba pulp oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3) + water (4) (6.00 % in mass of water in anhydrous ethanol)	298.15	0.43
	303.15	0.46
	308.15	0.52
macauba pulp oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3) + water (4) (12.00 % in mass of water in anhydrous ethanol)	298.15	0.26
	303.15	0.76
	308.15	0.82
macauba pulp oil biodiesel (5) + ethanol (3) + glycerol (6)	298.15	0.33
Average Overall Deviation		0.44

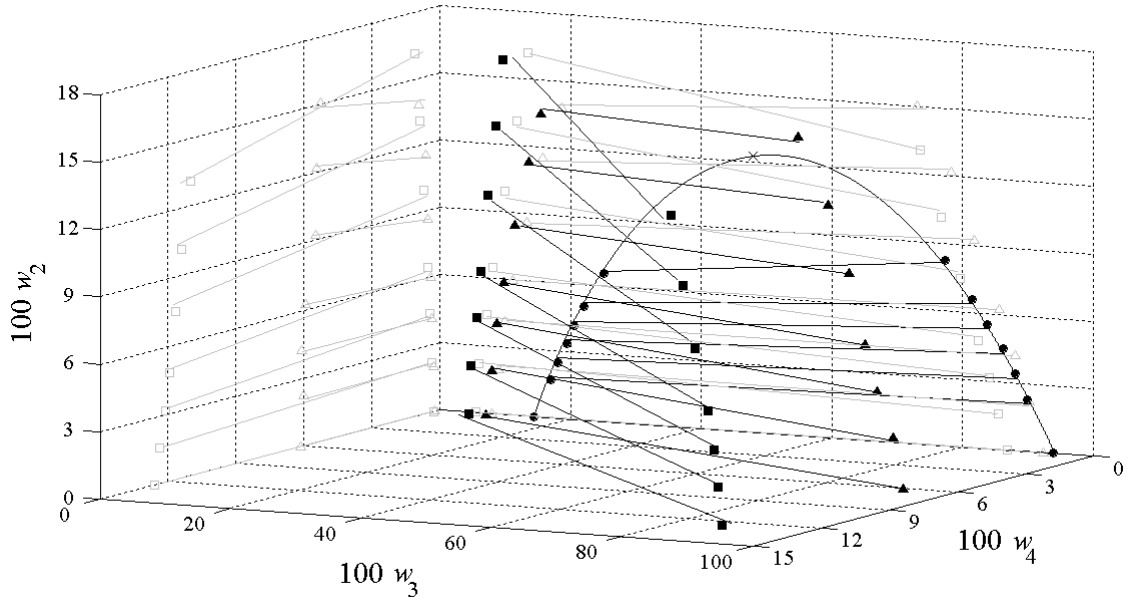
Figure 7.1 shows the experimental points and calculated tie lines for systems composed of macauba pulp oil + oleic acid + anhydrous ethanol at different temperatures. The equilibrium diagrams were plotted in rectangular coordinates. From the Figure, it can be noted that the enhancement of oleic acid mass fractions and temperature caused the decrease of the heterogeneous phase region.

Figure 7.2 presents equilibrium data of systems composed of macauba pulp oil + oleic acid + ethanol + water at 298.15 K. The results shown in Figure 7.2 indicate that the increase of the water in the system promotes an increase of the biphasic region, due to the decrease of the mutual solubility between macauba pulp oil and solvent, ethanol + water.





**Figure 7.1.** Liquid–liquid equilibrium for systems composed of macauba pulp oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3); experimental phase compositions: ●, at 298.15 K; ■, at 303.15 K; ▲, at 308.15 K; —, NRTL; ×, calculated plait points.



**Figure 7.2.** Liquid–liquid equilibrium for systems composed of macauba pulp oil (1) + oleic acid (2) + ethanol (3) + water (4) at 298.15 K: ●, experimental phase compositions (100  $w_{4s}$  = 0.00); ▲, experimental phase compositions (100  $w_{4s}$  = 6.00); ■, experimental phase compositions (100  $w_{4s}$  = 12.00); —, NRTL; ×, calculated plait point.

For a better selection of the solvent used in the liquid–liquid extraction process, the solvent selectivity ( $\beta_{21}$ ) and the distribution coefficient of the solute ( $k_2$ ) need to be evaluated.<sup>34–35</sup> The parameters  $\beta_{21}$  and  $k_2$  are, respectively, defined as

$$\beta_{21} = \frac{w_2^{AP} w_1^{OP}}{w_2^{OP} w_2^{AP}} \quad (7.2)$$

$$k_2 = \frac{w_2^{AP}}{w_2^{OP}} \quad (7.3)$$

where  $w_1$  and  $w_2$  represent the mass fractions of triacylglycerols and oleic acid and the superscripts AP and OP stand for alcoholic and oil phases, respectively. Thus, in an attempt to have a better insight on the effects of temperature ( $T$ ), the water mass fraction of the solvent ( $w_{4s}$ ), and the fatty acid mass fraction in the oil phase ( $w_2^{OP}$ ) on parameter  $k_2$  and  $\beta_{21}$ , a complete second order model was adjusted to the experimental data:

$$Y = C_0 + C_1 w_{4s} + C_2 w_2^{\text{OP}} + C_3 T + C_4 w_{4s}^2 + C_5 w_2^{\text{OP}2} + C_6 T^2 + C_7 w_{4s} w_2^{\text{OP}} + C_8 w_{4s} T + C_9 w_2^{\text{OP}} T \quad (7.4)$$

The  $C_i$  regression coefficients present in the model were then estimated by the least-squares fitting method and evaluated using the Student test at 5 % of significance. Table 7.8 shows the estimates of regression coefficients, the  $t$ -value and probability (Pr) of each coefficient. The adjusted models for parameter  $k_2$  and  $\beta_{2l}$  had a determination coefficients ( $R^2$ ) of 0.97 and 0.91, respectively.

**Table 7.8. Estimated Model Coefficients for Parameter  $k_2$  and  $\beta_{2l}$ .**

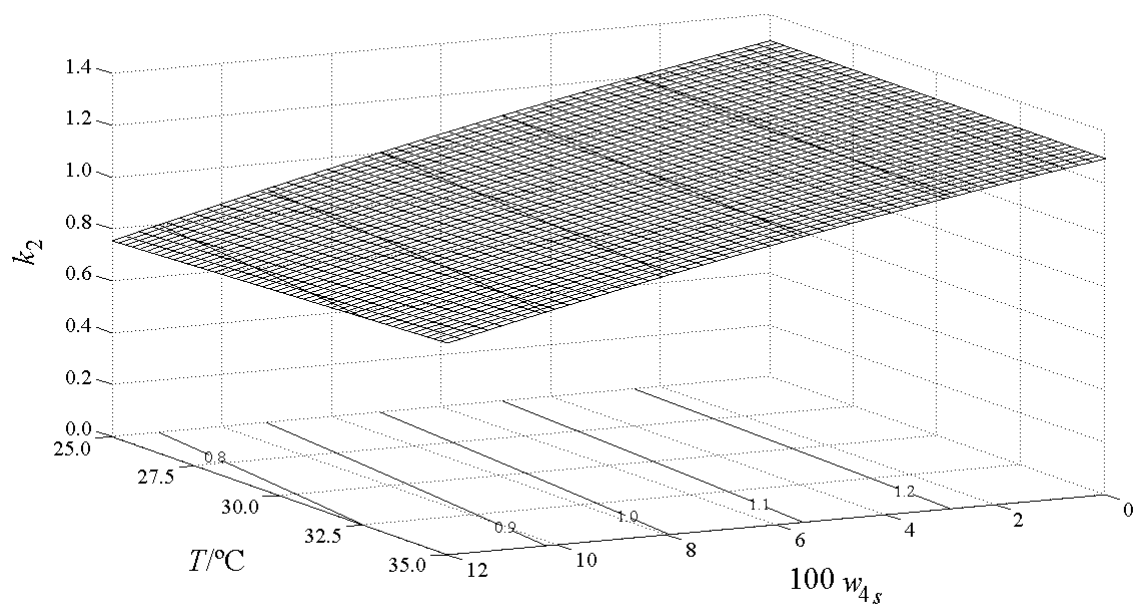
	$k_2$				$\beta_{2l}$			
	$C_i^a$	SE <sup>b</sup>	t <sup>c</sup>	Pr <sup>d</sup>	$C_i^a$	SE <sup>b</sup>	t <sup>c</sup>	Pr <sup>d</sup>
$C_0$	1.35842	0.0157	86.51	0	9.246	2.861	3.23	0.002
$C_1$	-5.5829	0.6749	-8.27	0	919	200.3	4.59	0
$C_2$	-1.2956	0.3288	-3.94	0				
$C_3$								
$C_4$	-7.393	3.455	-2.14	0.039	3382.5	975.3	3.47	0.001
$C_5$								
$C_6$								
$C_7$	14.354	3.593	3.99	0	-6070.6	488.8	-12.42	0
$C_8$	0.05036	0.0176	2.86	0.007	-12.405	5.225	-2.37	0.022
$C_9$								

<sup>a</sup>  $C_i$  = Coefficients values. <sup>b</sup> SE = Standard errors of coefficients. <sup>c</sup> t = t-value of Student test. <sup>d</sup> Pr = Probability value.

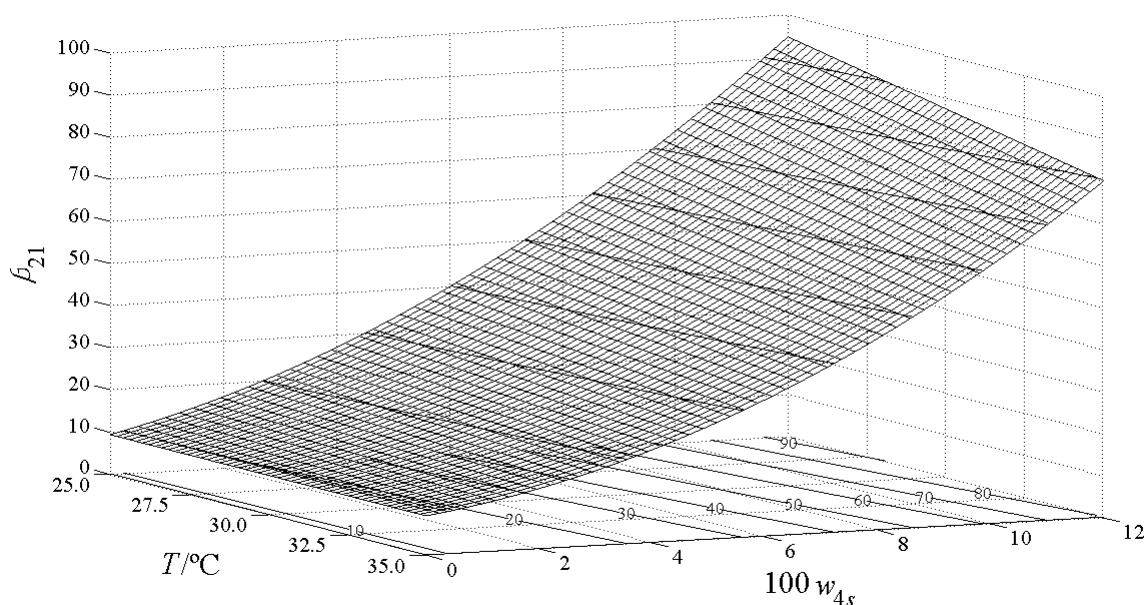
Figure 7.3 shows distribution coefficient of the oleic acid ( $k_2$ ) as a function the water mass fraction in the solvent ( $w_{4s}$ ) and temperature ( $T$ ). It can be observed that, for the range of studied variables, the increase in  $w_{4s}$  caused the decrease of the oleic acid distribution coefficient in higher proportions than  $T$ .<sup>36</sup> The reduction of  $T$ , on the other hand, led to a slight increase of  $k_2$  in all the levels of  $w_{4s}$ .<sup>36</sup> This was probably due to lower reduction of the solubility of free fatty acids in the alcoholic phase when compared to the oil phase. These results are in accordance with previous results published by Silva et al.<sup>21</sup> Sanaiotti et al.,<sup>36</sup> and Cuevas et al.<sup>37</sup>

It can be seen in Figure 7.4 that  $w_{4s}$  has a greater effect than  $T$  on the solvent selectivity for the systems studied. The increase of  $w_{4s}$  resulted in a significant enhancement of all

systems selectivity. In fact, it can be observed that the addition of water reduces the solvent capacity of extracting oleic acid; however, the addition of water allows the solvent removing the free fatty acids without the loss of triacylglycerol.



**Figure 7.3.** Effect of the water mass fraction in the solvent ( $w_{4s}$ ) and temperature ( $T$ ) on the oleic acid distribution coefficient ( $k_2$ );  $100 w_2^{\text{OP}} = 5.00$ ; mesh, eq. 7.4 using coefficients presented in Table 7.8.



**Figure 7.4.** Effect of the water mass fraction in the solvent ( $w_{4s}$ ) and temperature ( $T$ ) in the solvent selectivity ( $\beta_{21}$ );  $100 w_2^{OP} = 5.00$ : mesh, eq. 7.4 using coefficients presented in Table 7.8.

***Liquid–Liquid Equilibrium Data Containing Macauba Pulp Oil Biodiesel + Anhydrous Ethanol + Glycerol***

Table 7.9 presents the overall experimental composition of the mixtures and the corresponding tie lines for the pseudoternary systems composed for macauba pulp oil biodiesel + anhydrous ethanol + glycerol at 298.15 K. Table 7.6 presents the parameters of the NRTL model adjusted for the interactions between macauba pulp oil biodiesel and the others components.

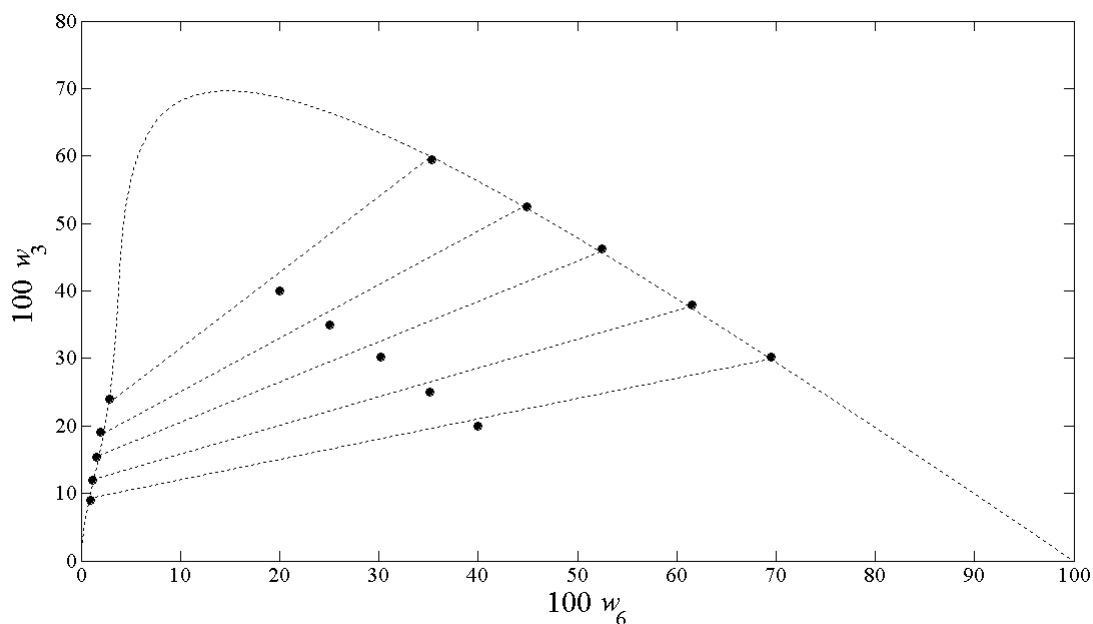
**Table 7.9. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Systems of Macauba Pulp Oil Biodiesel (5) + Anhydrous Ethanol (3) + Glycerol (6) at 298.15 K**

overall composition			biodiesel phase			glycerol composition		
100 $w_5$	100 $w_3$	100 $w_6$	100 $w_5$	100 $w_3$	100 $w_6$	100 $w_5$	100 $w_3$	100 $w_6$
40.01	39.99	20.00	73.19	23.95	2.86	5.26	59.45	35.29
40.00	35.00	25.00	79.00	19.00	2.00	2.62	52.51	44.86
39.64	30.19	30.17	83.17	15.29	1.54	1.35	46.17	52.48
39.91	24.95	35.14	86.91	11.89	1.20	0.64	37.86	61.50
40.02	19.99	39.99	90.03	9.05	0.92	0.38	30.13	69.49

Figure 7.5 shows experimental and NRTL calculated data. The equilibrium diagram was plotted in rectangular coordinates. In this figure, the composition in mass fraction of the macauba pulp oil biodiesel can be obtained by difference:

$$w_5 = 1.00 - (w_3 + w_6) \quad (7.5)$$

As can be seen in Figure 7.5, the selected thermodynamic model was able to accurately describe the phase compositions, as can be further confirmed with deviations of 0.33 % for the system at 298.15 K. As expected, both macauba pulp oil biodiesel and glycerol are completely soluble in ethanol. On the other hand, it can be observed that the macauba biodiesel and glycerol are partially soluble in each other; however, the solubility of biodiesel in the glycerol phase is slightly greater than that of glycerol in the biodiesel phase, which directly influences the following purification steps in biodiesel production.<sup>38</sup>



**Figure 7.5.** Liquid–liquid equilibrium for systems composed of macauba pulp oil biodiesel (5) + anhydrous ethanol (3) + glycerol (6) at 298.15 K; experimental phase compositions: ●; ----, NRTL.

#### 7.4. Conclusions

Liquid–liquid phase equilibrium data for the macauba pulp oil + oleic acid + ethanol + water at (298.15, 303.15, and 308.15) K and macauba biodiesel + ethanol + glycerol at

298.15 K systems were determined experimentally and compared to those calculated by the NRTL model, using parameters proposed in this work. The estimated parameters of the NRTL model are representative and accurately described the phase behavior in comparison with the experimental data.

The results presented in this paper show that macauba oil deacidification by liquid–liquid extraction using aqueous ethanol as a solvent causes a considerable increase in the selectivity and a slight decrease of the fatty acid distribution coefficient. Additionally, the presence of water in the solvent minimizes the loss of triacylglycerol, making the extraction process more economic.

Knowledge about the phase equilibrium of the macauba biodiesel + ethanol + glycerol system is conducive to a better understanding of the separation process for the biodiesel mixture. The results obtained showed that ethanol is completely soluble in biodiesel and glycerol phases, but the glycerol has a low solubility in biodiesel phase and, hence, is easily separated from biodiesel.

## 7.5. Literature Cited

- (1) Patil, P. D.; Deng, S. Optimization of biodiesel production from edible and non–edible vegetable oils. *Fuel***2009**, 88, 1302–1306.
- (2) Tapanes, N. C. O.; Aranda, D. A. G.; Carneiro, J. W. M.; Antunes, O. A. C. Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. *Fuel***2008**, 87, 2286–2295.
- (3) Di Felice, R.; De Faveri, D.; De Andreis, P.; Ottonello, P. Component Distribution between Light and Heavy Phases in Biodiesel Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 7862–7867.
- (4) Sharma, Y.C.; Singh, B.; Upadhyay, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel***2008**, 87, 2355–2373.
- (5) Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin Jr, J. G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.***2005**, 44, 5353–5363.
- (6) Zhou, W.; Boocock, D. G. B. Phase Behavior of the Base–Catalyzed Transesterification of Soybean Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.***2006**, 83, 1041–1045.

- (7) Baroutian, S.; Aroua, M. K.; Raman, A. A. A.; Sulaiman, N. M. N. Density of Palm Oil–Based Methyl Ester. *J. Chem. Eng. Data*, **2008**, *53*, 877–880.
- (8) Moura, E. F.; Motoike, S. Y.; Ventrella, M. C.; Sá Júnior, A. Q.; Carvalho, M. Somatic embryogenesis in macaw palm (*Acrocomia aculeata*) from zygotic embryos. *Sci. Hortic.* **2009**, *119*, 447–454.
- (9) Pott, A.; Pott, V.J. *Plantas do Pantanal*. EMBRAPA: Brasília, 1994.
- (10) Almeida, S.P. *Cerrado: aproveitamento alimentar*. EMBRAPA: Planaltina, 1998.
- (11) Hiane, P. A.; Ramos Filho, M. M.; Ramos, M. I. L.; Macedo, M. L. R. Bocaiúva, *Acrocomia Aculeata* (Jacq.) Lodd., Pulp and Kernel Oils: Characterization and Fatty Acid Composition. *Braz. J. Food Technol.* **2005**, *8*, 256–259.
- (12) Berchmans, H. J.; Hirata, S. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresource Technology* **2008**, *99*, 1716–1721.
- (14) Thomopoulos, C. Méthode de désacidification des huiles par solvant sélectif. *Rev. Fr. Corps Gras* **1971**, *18*, 143–150.
- (15) Rodrigues, C. E. C.; Filipini, A.; Meirelles, A. J. A. Phase Equilibrium for Systems Composed by High Unsaturated Vegetable Oils + Linoleic Acid + Ethanol + Water at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 15–21.
- (16) Gonçalves, C. B.; Batista, E.; Meirelles, A. J. A. Liquid–Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15K. *J. Chem. Eng. Data* **2002**, *47*, 416–420.
- (17) Rodrigues, C. E. C.; Pessoa Filho, P. A.; Meirelles, A. J. A. Phase equilibrium for the system rice bran oil + fatty acids + ethanol + water +  $\gamma$  oryzanol + tocopherols. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, *216*, 271–283.
- (18) Batista, E.; Monnerat, S.; Kato, K.; Stragevich, L.; Meirelles, A. J. A. Liquid–Liquid Equilibrium for Systems of Canola oil, Oleic acid, and Short Chain Alcohols. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 1360–1364.
- (19) Shah, K. J.; Venkatesan, T. K. Aqueous Isopropyl Alcohol for Extraction of Free Fatty Acids from Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1989**, *66*, 783–787.



- (20) Kim, S.; Kim, C.; Cheigh, H.; Yoon, S. Effect of Caustic Refining, Solvent Refining and Steam Refining on the Deacidification and Color of Rice Bran Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.***1985**, 62, 1492–1495.
- (21) Silva, C. A. S. ; Sanaiotti, G. ; Lanza, M.; Meirelles, A. J. A. ; Batista, E. A. C. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Systems Containing *Jatropha curcas* Oil + Oleic Acid + Anhydrous Ethanol + Water at (288.15 to 318.15) K. *J. Chem. Eng. Data***2010**, 55, 2416–2423.
- (22) AOCS. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*, 3rd ed., vols. 1–2.; AOCS Press: Champaign 1988.
- (23) Hartman, L.; Lago, R. C. A. Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl Esters from Lipids. *Lab Pract***1973**, 22, 475–476.
- (24) Silva, C. A. S. ; Sanaiotti, G. ; Lanza, M. ; Follegatti–Romero, L. A. ; Meirelles, A. J. A. ; Batista, E. A. C. Mutual Solubility for Systems Composed of Vegetable Oil + Ethanol + Water at Different Temperatures. *J. Chem. Eng. Data***2010**, 55, 440–447.
- (25) Antoniosi Filho, N. R.; Mendes, O. L.; Lanças, F. M. Computer Prediction of Triacylglycerol Composition of Vegetable Oils by HRGC. *Chromatographia* **1995**, 40, 557–562.
- (26) Silva, L. H. M.; Coimbra, J. S.; Meirelles, A. J. A. Equilibrium Phase Behavior of Poly (Ethylene Glycol) + Potassium Phosphate + Water Two Phase Systems at Various pH and Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, 42, 398–401.
- (27) IUPAC *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives*; 6th ed., Part 1 (sections I and II), Pergamon Press: New York, C. Paquot (Ed), 1979.
- (28) Marcilla, A.; Ruiz, F.; García, A. N. Liquid–Liquid–Solid Equilibria of the Quaternary System Water–Ethanol–Acetone–Sodium Chloride at 25 °C. *Fluid Phase Equilib.***1995**, 112, 273–289.
- (29) Rodrigues, C. E. C.; Reipert, E. C. D.; Souza, A. F.; Pessôa Filho, P. A.; Meirelles, A. J. A. Equilibrium Data for Systems Composed by Cottonseed Oil + Commercial Linoleic Acid + Ethanol + Water + Tocopherols at 298.2K. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, 238, 193–203.

- (30) Rodrigues, C. E. C.; Peixoto, E. C. D.; Meirelles, A. J. A. Phase equilibrium for systems composed by refined soybean oil + commercial linoleic acid + ethanol + water, at 323.2K. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, *261*, 122–128.
- (31) Gonçalves, C. B.; Meirelles, A. J. A. Liquid–Liquid Equilibrium Data for the System Palm Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 318.2K. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, *221*, 139–150.
- (32) Sanaiotti, G.; Silva, C. A. S.; Parreira, A.G.; Tótola, M. R.; Meirelles, A. J. A.; Batista, E. A. C. Densities, Viscosities, Interfacial Tensions, and Liquid–Liquid Equilibrium Data for Systems Composed of Soybean Oil + Commercial Linoleic Acid + Ethanol + Water at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 5237–5245.
- (33) Stragevitch, L.; d’Ávila, S. G. Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid–Liquid Equilibrium Data. *Braz. J. Chem. Eng.* **1997**, *14*, 41–52.
- (34) Treybal, R. E. *Liquid Extraction*, 2nd ed.; McGraw Hill: New York, 1963.
- (35) Godfrey J. C.; Slater, M. J. *Liquid–liquid Extraction Equipment*; John Wiley & Sons: Chichester, 1994.
- (36) Sanaiotti, G.; Coimbra, J. S. R.; Gomes, J. C.; Minim, L. A.; Liquid–Liquid Equilibrium for Systems Composed of Grape Seed Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at (283.2, 290.7, and 298.2) K. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 1492–1497.
- (37) Cuevas, M. S.; Rodrigues, C. E. C.; Meirelles, A. J. A. Effect of Solvent Hydration and Temperature in the Deacidification Process of Sunflower Oil Using Ethanol. *J. Food Eng.* **2009**, *95*, 291–297.
- (38) Zhou, H.; Lu, H.; Liang, B. Solubility of Multicomponent Systems in the Biodiesel Production by Transesterification of *Jatropha curcas* L. Oil with Methanol. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 1130–1135.

The authors wish to acknowledge FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, Processes 08/56258–8, 05/53095–2, and 04/09591–2), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, scholarship and process 306250/2007–1), and CAPES/PNPD for their financial support.

**CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS**  
**FUTUROS**



## Conclusões Gerais

- O equilíbrio líquido-líquido de sistemas compostos por óleos vegetais + álcool anidro + água, foi estudado em uma faixa de temperaturas variando de 25,0 °C até 60,0 °C. Os óleos vegetais analisados foram: óleo de canola refinado, óleo de milho refinado, óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas*) e óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata*). De acordo com os resultados, a solubilidade mútua do sistema de reação depende do tipo de óleo e é sensível às mudanças de temperatura. Os dados experimentais de equilíbrio de fases foram correlacionados pelo modelo NRTL e os parâmetros estimados por tal modelo são representativos, descrevendo com precisão o comportamento de fases em comparação com os dados experimentais. Os desvios médios de correlação variaram na faixa de 0,27 % até 0,64 %.

- Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas de interesse na produção de biodiesel do óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas*) foram estudados. Os sistemas foram compostos por óleo de pinhão-manso + ácido oléico + etanol + água, em temperaturas variando de 15,0 °C até 45,0 °C e com frações de massa de água no solvente alcoólico 0,0 %, 2,0 %, e 4,0 %. Os dados experimentais foram correlacionados utilizando o modelo NRTL, e para todos os sistemas, os desvios globais entre os dados calculados e experimentais foram inferiores a 0,96 %, mostrando a boa qualidade descritiva do modelo NRTL. Para ter uma melhor percepção sobre os efeitos da temperatura, da fração mássica de água no solvente, e da fração mássica de ácidos graxos na fase oleosa sobre o coeficiente de distribuição do ácido oléico, um modelo de segunda ordem foi ajustado aos dados experimentais. Os resultados mostraram que o coeficiente de distribuição de ácido oleico é mais afetado pelo teor de água no solvente do que pela temperatura. Além disso, um maior coeficiente de distribuição do ácido oléico é encontrado com a redução da temperatura e da fração de mássica de água no solvente alcoólico. Em linhas gerais, os resultados mostraram que a desacidificação do óleo de pinhão-manso, usando etanol como solvente aquoso, permite a extração de ácidos graxos livres, com uma ligeira perda de óleo neutro, tornando o processo de extração mais econômico e capaz de ser usado para produção de biodiesel.

- Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários de interesse na purificação de ésteres etílicos (biodiesel), obtido através da transesterificação alcalina do

óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata*) foram estudados. Os sistemas analisados foram compostos por biodiesel de macaúba + etanol + água, em uma faixa de temperatura de 25,0 °C a 45,0 °C. De acordo com os resultados, o aumento fração mássica de etanol presente no sistema favorece levemente a miscibilidade dos componentes presentes no processo de purificação do biodiesel. Porém, o aumento da temperatura, dentro da faixa estudada, não contribui para a redução no tamanho da região bifásica. Assim, a lavagem do biodiesel pode ser feita próxima à temperatura ambiente, sem a necessidade de um consumo de energia para o controle de temperatura.

- Dados de equilíbrio líquido-líquido para a desacidificação do óleo da polpa de macaúba e para a recuperação do álcool e purificação do biodiesel foram estudados. A presença de água no solvente durante o processo de desacidificação minimiza a perda de triacilglicerol, tornando o processo de extração mais econômico. Além disso, a seletividade do solvente e o coeficiente de distribuição do ácido oléico foram mais afetados pelo teor de água no solvente alcoólico do que pela temperatura. No processo de separação da mistura de biodiesel, observou-se que o etanol é completamente solúvel no biodiesel e no glicerol; contudo o glicerol apresenta uma baixa solubilidade na fase rica em biodiesel e, portanto, é mais facilmente separado da fase rica em biodiesel. Os dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais foram correlacionados utilizando o modelo NRTL. Para todos esses sistemas, o desvio global entre os dados calculados e experimentais foram inferiores a 0,8 %, mostrando a boa qualidade descritiva e aplicabilidade do modelo NRTL na análise líquido-líquido.

- Em resumo, o objetivo desta tese de doutorado foi atingido obtendo-se dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para a desacidificação de óleos vegetais e para os sistemas reacionais de transesterificação empregados na produção de biodiesel com boa qualidade e com baixos desvios nos balanços de massa global. A partir da análise das composições das fases em equilíbrio foi possível realizar a modelagem termodinâmica dos dados experimentais usando o modelo NRTL, sendo os parâmetros estimados representativos, uma vez que a descrição do equilíbrio exibiu desvios entre os valores calculados e os experimentais muito baixos.

### **Sugestões para Trabalhos Futuros**

- Determinar experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas quaternários associados aos processos de extração, fracionamento, purificação e de produção de biodiesel, envolvendo óleo macaúba + etanol + ésteres etílicos + glicerol e óleo de pinhão manso + etanol + ésteres etílicos + glicerol, em diferentes condições de temperaturas.
- Testar diferentes modelos, como UNIQUAC, UNIFAC e ASOG, nos cálculos dos coeficientes de atividade utilizando os dados de equilíbrio líquido-líquido determinados neste trabalho e comparar os resultados obtidos aos determinados com o modelo NRTL.





## **ANEXOS**



## **ANEXO A:**

### **A.1. Dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas referentes ao Capítulo 3.**

**Tabela A.1. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema composto por óleo de macaúba (1) + ácido oléico (2) + etanol (3)**

Composição Total			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$
T = 25,0 °C								
49,99	0,00	50,01	6,10	0,00	93,90	85,67	0,00	14,33
47,99	2,00	50,01	7,50	2,30	90,20	81,37	1,66	16,97
47,00	3,00	50,00	8,44	3,41	88,15	79,39	2,49	18,12
45,99	4,01	50,00	9,15	4,50	86,35	77,22	3,33	19,45
44,99	5,01	50,00	10,60	5,53	83,87	75,25	4,16	20,59
44,00	6,00	50,00	11,82	6,60	81,58	72,86	5,04	22,10
42,49	7,50	50,01	14,42	8,27	77,31	68,28	6,58	25,14
T = 30,0 °C								
50,00	0,00	50,00	7,37	0,00	92,63	83,43	0,00	16,57
47,99	2,00	50,01	8,81	2,42	88,77	79,38	1,73	18,89
47,00	3,00	50,00	10,07	3,65	86,28	77,05	2,68	20,27
46,00	4,00	50,00	11,39	4,69	83,92	74,77	3,52	21,71
45,00	5,00	50,00	12,16	5,66	82,18	72,35	4,39	23,26
43,99	6,01	50,00	13,88	6,74	79,38	70,07	5,28	24,65
42,50	7,50	50,00	17,38	8,19	74,43	64,36	6,68	28,96
T = 35,0 °C								
50,00	0,00	50,00	7,95	0,00	92,05	82,19	0,00	17,81
47,99	2,01	50,00	9,69	2,37	87,94	77,40	1,77	20,83
47,00	2,99	50,01	11,05	3,50	85,45	74,87	2,59	22,54
46,00	4,00	50,00	12,72	4,68	82,60	71,99	3,62	24,39
44,99	5,01	50,00	14,22	5,70	80,08	69,48	4,43	26,09
44,00	6,00	50,00	16,75	6,81	76,44	66,38	5,48	28,14
42,51	7,48	50,01	20,00	8,17	71,83	61,85	6,72	31,43



## **ANEXO B:**

### **B.1. Dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas referentes ao Capítulo 4.**

**Tabela B.1. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema composto por óleo de macaúba (1) + ácido oléico (2) + etanol (3) + água (4)**

100 $w_{4s}^a$	Composição Total				Fase Alcoólica				Fase Oleosa			
	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_4$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_4$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_4$
0,00	49,99	0,00	50,01		6,10	0,00	93,90		85,67	0,00	14,33	
	47,99	2,00	50,01		7,50	2,30	90,20		81,37	1,66	16,97	
	47,00	3,00	50,00		8,44	3,41	88,15		79,39	2,49	18,12	
	45,99	4,01	50,00		9,15	4,50	86,35		77,22	3,33	19,45	
	44,99	5,01	50,00		10,60	5,53	83,87		75,25	4,16	20,59	
	44,00	6,00	50,00		11,82	6,60	81,58		72,86	5,04	22,10	
	42,49	7,50	50,01		14,42	8,27	77,31		68,28	6,58	25,14	
6,00	50,00	0,00	47,00	3,00	1,47	0,00	92,37	6,16	91,86	0,00	7,90	0,24
	48,00	2,01	46,99	3,00	1,52	2,22	90,25	6,01	88,75	1,98	8,98	0,29
	46,00	4,00	47,00	3,00	1,54	4,25	88,11	6,10	85,57	4,13	9,95	0,35
	44,00	6,00	47,00	3,00	2,20	6,23	85,65	5,92	82,41	6,00	11,18	0,41
	41,01	9,00	46,99	3,00	3,52	9,23	81,77	5,48	77,56	8,61	13,30	0,53
	38,00	12,00	47,00	3,00	4,04	12,19	78,32	5,45	72,04	11,51	15,81	0,64
	35,13	14,66	47,08	3,13	6,70	15,02	73,04	5,24	66,62	13,81	18,65	0,92
12,00	50,00	0,00	44,01	5,99	0,52	0,00	86,91	12,57	94,22	0,00	5,49	0,29
	47,98	2,00	44,01	6,01	0,43	1,60	85,59	12,38	91,46	2,19	6,00	0,35
	45,98	4,01	44,00	6,01	0,60	3,18	84,10	12,12	87,95	4,38	7,22	0,45
	43,98	6,00	44,01	6,01	0,86	4,80	82,42	11,92	84,85	6,48	8,14	0,53
	40,94	9,03	44,02	6,01	1,22	7,47	79,63	11,68	79,46	9,95	9,88	0,71
	38,03	11,94	44,02	6,01	1,66	10,15	76,80	11,39	74,29	13,10	11,72	0,89
	35,01	14,97	44,01	6,01	2,38	13,09	73,55	10,98	69,23	16,15	13,51	1,11

<sup>a</sup> $w_{4s}$ : fração mássica de água no solvente alcoólico.



## **ANEXO C:**

### **C.1. Dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas referentes ao Capítulo 6.**

**Tabela C.1. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema composto por biodiesel de macaúba (1) + etanol (2) + água (3)**

Composição Total			Fase Biodiesel			Fase Aquosa		
100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$
T = 25,0 °C								
49,99	0,00	50,01	99,76	0,00	0,24	0,02	0,00	99,98
44,82	10,16	45,02	97,77	2,09	0,14	0,07	19,42	80,52
39,99	20,01	40,00	95,33	4,35	0,32	0,19	32,08	67,73
34,90	30,06	35,04	94,50	4,93	0,57	0,21	43,14	56,64
30,02	39,99	29,99	90,85	8,39	0,76	0,39	54,78	44,83
25,00	50,01	24,99	90,45	8,68	0,87	1,19	65,56	33,25
T = 35,0 °C								
49,84	0,00	50,16	99,73	0,00	0,27	0,03	0,00	99,97
45,00	10,00	45,00	98,59	1,16	0,25	0,02	17,53	82,45
39,88	20,08	40,04	95,82	3,84	0,34	0,09	31,61	68,30
35,01	29,98	35,01	93,77	5,64	0,59	0,07	43,07	56,86
31,33	37,30	31,37	92,29	6,92	0,79	0,44	50,84	48,72
24,95	50,05	25,00	89,25	10,03	0,72	1,62	64,93	33,45
T = 45,0 °C								
49,86	0,00	50,14	99,65	0,00	0,35	0,04	0,00	99,96
45,08	10,03	44,88	97,41	2,17	0,43	0,08	18,16	81,75
39,89	20,09	40,02	95,51	3,95	0,55	0,09	30,72	69,19
35,03	30,13	34,83	92,64	6,51	0,84	0,18	45,78	54,05
30,17	39,75	30,08	91,27	7,79	0,94	0,69	54,40	44,91
25,03	49,91	25,06	86,63	11,85	1,53	2,31	63,93	33,76

### **C.2. Modelagem Termodinâmica dos dados de equilíbrio líquido-líquido referentes ao Capítulo 6.**

O modelo NRTL foi usado para correlacionar as composições obtidas nas fases líquidas em equilíbrio. O ajuste foi feito tratando o sistema composto pelo biodiesel de macaúba (1) + etanol (2) + água (3) como um pseudo-ternário. Sendo tal sistema considerado composto por um éster etílico tendo a massa molar média do biodiesel de macaúba, o etanol e água.

No caso do uso de fração mássica, o modelo NRTL para uma mistura multicomponentes é expresso como:

$$\ln \gamma_i^w = \left( \frac{\sum_{j=1}^C \frac{\tau_{ji} G_{ji} w_j}{\bar{M}_j}}{\sum_{j=1}^C \frac{G_{ji} w_j}{\bar{M}_j}} + \sum_{j=1}^C \left[ \frac{w_j G_{ji}}{\bar{M}_j \sum_{k=1}^n \frac{G_{kj} w_k}{\bar{M}_k}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^C \frac{\tau_{kj} G_{kj} w_k}{\bar{M}_k}}{\sum_{k=1}^C \frac{G_{kj} w_k}{\bar{M}_k}} \right) \right] \right) / \bar{M}_i \sum_{j=1}^C \left( \frac{w_j}{\bar{M}_j} \right) \quad (C.1)$$

onde

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (C.2)$$

$$\tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{T} \quad (C.3)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (C.4)$$

Onde,  $\gamma_i^w$  é o coeficiente de atividade do componente  $i$  expresso em fração molar;  $\bar{M}$  e  $w$  são as massas molar média e a fração mássica dos pseudo-componentes, respectivamente;  $A_{ij}$  e  $\tau_{ij}$  representam as interações de energia molecular entre o componente  $i$  e  $j$ ;  $\alpha_{ij}$  é o parâmetro de não aleatoriedade da mistura e  $T$  é a temperatura absoluta. Os parâmetros de interação do modelo NRTL podem também serem ajustados como função da temperatura absoluta e parâmetros de interação de energia característica (com subscritos 0 e 1), como definido nas equações:

$$A_{ij} = A_{0,ij} + A_{1,ij} T \quad (C.5)$$

A estimativa dos parâmetros de interação foi baseada na minimização da função objetivo da composição, seguindo um procedimento desenvolvido por Stragevitch e d'Ávila<sup>††</sup>.

$$OF(w) = \sum_{m=1}^D \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^{K-1} \left[ \left( \frac{w_{i,n,m}^{TP,exptl} - w_{i,n,m}^{TP,calcd}}{\sigma_{w_{i,n,m}}^{TP}} \right)^2 + \left( \frac{w_{i,n,m}^{BP,exptl} - w_{i,n,m}^{BP,calcd}}{\sigma_{w_{i,n,m}}^{BP}} \right)^2 \right] \quad (C.6)$$

onde  $D$  é o número total de dados de grupos;  $N$  é o número total de *tie-lines*;  $K$  é o número total de pseudo-componentes nos dados de grupos;  $w$  é a fração mássica; os subscritos  $i$ ,  $n$ , e  $m$  são os números de componentes, *tie-lines* e de grupos, respectivamente; os subscritos  $TP$  e  $BP$  correspondem às fases superior e inferior, respectivamente; *exptl* e *calcd* referem

<sup>††</sup>Stragevitch, L.; d'Ávila, S. G. Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data. *Braz. J. Chem. Eng.* **1997**, *14*, 41–52.



às composições experimental e calculada.  $\sigma_{w_{i,n,m}^{TP}}$  e  $\sigma_{w_{i,n,m}^{BP}}$  são os desvios padrões observados nas composições das duas fases líquidas. Os desvios médios entre as composições experimentais e calculadas foram determinados de acordo com a equação abaixo:

$$\Delta w = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^K \left[ \left( w_{i,n}^{TP,exptl} - w_{i,n}^{TP,calcd} \right)^2 + \left( w_{i,n}^{BP,exptl} - w_{i,n}^{BP,calcd} \right)^2 \right]}{2NK}} \quad (C.7)$$

**Tabela C.2. Parâmetros NRTL estimados em função da temperatura.**

<i>Par ij</i> <sup>a</sup>	<i>A</i> <sub>0ij</sub> (K)	<i>A</i> <sub>0ji</sub> (K)	<i>A</i> <sub>lij</sub>	<i>A</i> <sub>lji</sub>	<i>a</i> <sub>0ij</sub>
12	-7641,3	16563,0	21,28	-45,763	0,1000
13	-329,6	11652,0	0,82	-17,550	0,1000
23	-15,1	-2161,1	0,18	7,809	0,1300

<sup>a</sup> Biodiesel de Macaúba(1), Etanol (2),Água (3).

**Tabela C.3. Desvios médios nas composições das fases dos sistemas**

Sistemas	100 $\Delta w$ <sup>a</sup>
Biodiesel de Macaúba (1) + Etanol (2) + Água (3) a 25,0 °C	0,75
Biodiesel de Macaúba (1) + Etanol (2) + Água (3) a 35,0 °C	0,99
Biodiesel de Macaúba (1) + Etanol (2) + Água (3) a 45,0 °C	0,39
Desvio médio global	0,69

<sup>a</sup> Calculado de acordo como a equação C.7.





